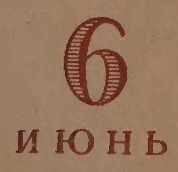
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



6
ИЮНЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 5-00-11, доб. 15

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 19/VI-1959 г. Т-06760 Формат бумаги 70×108¹/₁₆ Бум. л. 6
Печ. л. 16,44+2 вкл. Уч.-изд. л. 18,8 Тираж 3250 экз. Заказ 1635

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

И. Е. СТАРИК

ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Одной из основных проблем радиохимии является состояние микроколичеств вещества в жидкой, твердой и газообразной фазах. Состоянию радиоэлементов в разбавленных растворах был посвящен мой доклад, сделанный на общем собрании Отделения химических наук в 1955 г. В данном моем сообщении я изложу исследования в области изучения формы нахождения радиоэлементов — продуктов распада долго живущих материнских веществ в кристаллических веществах, которые проводились мной совместно с моими сотрудниками, начиная с 1929 г. С этой группой моих исследований я впервые выступаю в Отделении химических наук, и поэтому позволю себе сделать краткий обзор исследований, проведенных с сотрудниками в этой области.

Вначале эти исследования ставили своей целью главным образом установление геохимических закономерностей. Представления о форме нахождения радиоэлементов в минералах, породах и водах необходимы для понимания законов миграции радиоэлементов в природных условиях. Изучение геохимии радиоэлементов представляет интерес не только с точки зрения выяснения миграции радиоэлементов, но позволяет познать процессы, протекающие при состоянии рассеяния любых элементов, а это является одной из наиболее актуальных задач современной науки, так как помимо теоретического значения приближает нас к практическому использованию элементов, находящихся в состоянии рассеяния. Кроме того, с этими же процессами связаны основные вопросы определения абсолютного возраста радиоактивными методами, так как для успешного применения радиоактивных методов определения геологического времени необходимо изучить вторичные процессы, приводящие к нарушению радиоактивного равновесия.

В последнее время эти же явления приобретают большой интерес в связи с получением радиоэлементов искусственным путем. Образование радиоэлементов в твердом теле под действием излучения или попадание в кристаллическую решетку радиоэлементов, образующих радиоактивные цепочки, делает также необходимым детально изучить этот вопрос. Эти явления в настоящее время становятся широко распространенными и детальное изучение их является первоочередной задачей. До сего времени этому вопросу уделено недостаточно внимания, хотя практически пользуются состоянием образующихся радиоэлементов в кристаллической решетке для получения чистых изотопов без носителей.

Таким образом, изучение форм нахождения радиоэлементов в кристаллическом веществе необходимо для понимания ряда вопросов не только геохимии радиоэлементов, но и радиохимии. Специальное рассмотрение форм нахождения радиоэлементов в кристаллических веществах связано с тем, что: 1) благодаря радиоактивному распаду вместо ранее существовавших материнских веществ образуются новые элементы с резко отличными химическими и кристалло-химическими свойствами; 2) при распаде образующиеся атомы, как известно, испытывают отдачу, и это явление может определять в значительной мере их поведение. До последнего вре-

мени изучение этого вопроса на искусственных препаратах было затруднено тем, что для образования равновесных количеств дочерних веществ требовались чересчур большие отрезки времени.

В настоящем сообщении я изложу те результаты, которые получены нами при изучении природных образований — радиоактивных минералов, в которых уже давно установилось радиоактивное равновесие. Впервые высказанные Вернадским идеи о миграции радиоэлементов были основаны на имевшихся аналитических данных и на обычных наших представлениях о химических свойствах рассматриваемых элементов. Экспериментальные же исследования в этом направлении почти не проводились ни за рубежом, ни в Советском Союзе. Следует лишь отметить исследования последнего времени моего ученика Чердынцева и его сотрудников. Я не буду останавливаться на истории развития работ по экспериментальному изучению формы нахождения радиоэлементов в кристаллических веществах и перейду к изложению полученных нами результатов.

Мы изучали поведение естественных радиоэлементов трех радиоактивных рядов. Родоначальники этих рядов, долго живущие изотопы U^{235}, Th^{232}, входят, как и другие элементы, в кристаллическую решетку исследованных минералов. Задача состояла в изучении поведения радиоэлементов, являющихся продуктами распада этих материнских веществ. Исследованные радиоэлементы можно разделить на четыре группы: а) долго живущие материнские вещества—U^{238}, U^{235}, Th^{232}; б) продукты распада — изотопы материнских веществ—U^{234}, Th^{230}(Jo), Th^{228}(RdTh) и т. д.; в) продукты распада — твердые вещества, не являющиеся изотопами материнских веществ и резко отличающиеся от них по химическим и кристаллохимическим свойствам (изотопы Ra, Pb и т. д.); г) продукты распада — газообразные вещества, не являющиеся изотопами материнских веществ (Rn и его изотопы). Вследствие ничтожно малых количеств продуктов распада изучение их поведения обычно применяемыми для этих целей методами не представляется возможным.

Для доказательства формы нахождения продуктов распада в кристаллических веществах нам пришлось применить косвенные методы. С этой целью нами еще в 1930 г. был предложен метод сравнительного выщелачивания различных радиоэлементов из минералов и изучение при различных условиях их эманирующей способности. Определение эманирующей способности нами производилось для радона, торона и актинона, согласно разработанной и описанной нами методике. Изучение эманирующей способности было проведено для большинства радиоактивных минералов. Эти определения эманирования производились в воду и в воздух. Для некоторых минералов получена зависимость эманирующей способности от температуры. Была изучена зависимость эманирующей способности от крупности зерна.

Рассмотрим наиболее существенные результаты опытов по изучению эманирующей способности, позволяющие делать некоторые выводы о механизме процесса эманирования: 1) коэффициент эманирующей способности (k) варьирует в очень широких пределах и достигает в отдельных случаях 100%; 2) при дроблении минералов эманирующая способность большей частью сравнительно мало изменяется. Так, при изменении путем дробления величины удельной поверхности хлопинита почти в 500 раз коэффициент эманирующей способности возрастает всего лишь в 2 раза; 3) величина эманирования в воду и в воздух обычно незначительно отличается (в пределах 10—15%). В случае плохо сохранившихся образцов наблюдается большая разница в величине эманирования.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что эманирование исследованных минералов является процессом объемным, а так как диффузия в самой кристаллической решетке практически отсутствует, то естественно предположить, что она происходит по нарушениям кристалла,

по существующей в кристалле сети капилляров. Попадание радона в капилляры следует связать с явлением радиоактивной отдачи, которая в конечном счете определяет процесс эманирования.

К тем же выводам приводит рассмотрение результатов изучения сравнительной эманирующей способности радона, торона и актинона, так как благодаря различной их продолжительности жизни и при достаточном размере зерна минерала торон и тем более актинон не успевают полностью продиффундировать наружу, а потому $k_{Rn} > k_{Tn} > k_{An}$. Если бы эманирование было лишь поверхностным процессом и не было бы связано с диффузией, то в результате большей энергии атомов отдачи Tn и An, чем Rn, скорее следовало бы ожидать, что k_{Tn} и k_{An} больше k_{Rn}. Часть результатов представлена в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения эманирующей способности в воду и в воздух

Минералы	«k» эманирующей способности		
	Rn	Tn	An
Виикит 1	0,6	0,3	0,2
» 2	9,4	6,7	5,6
Уранинит 1	0,2	0,05	0,02
» 2	1,0	0,8	0,2
» 3	5,0	4,0	3,5
Ортит	1,4	0,2	0,1
Торит	49,1	28,7	41,0

При рассмотрении результатов определения эманирующей способности в воду и в воздух следует иметь в виду, что скорость диффузии радона в воздухе и в воде резко отличается. Скорость диффузии радона в воде — 0,99 *см*²дн.$^{-1}$, а в воздухе — 0,1 *см*²*сек*$^{-1}$. Это отличие в величине скорости диффузии радона позволяет высказать представление о свойствах пронизывающих минералы капилляров.

Одинаковая величина эманирующей способности в воду и в воздух может быть объяснена двояким путем: 1) капилляры минералов всегда заполнены водой; 2) капилляры в минерале заполнены воздухом и при соприкосновении с водой вследствие малых размеров капилляров не могут быть ею заполнены.

Первое объяснение для изученных случаев представляется более вероятным, так как опыты по выщелачиваемости из этих же образцов минералов изотопов радия показывают, что радий диффундирует из объема минерала и, следовательно, капилляры, несомненно, должны быть заполнены водой. Следует подчеркнуть, что заполненность капилляров водой безусловно зависит от размеров капилляров. При достаточно больших размерах капилляров естественно ожидать, что капилляры заполнены не водой, а воздухом. Поэтому в разрушенных минералах эманирующая способность в воду должна быть меньше, чем в воздух. Действительно, если капилляры достаточных размеров для испарения из них воды, то при определениях эманирующей способности в воздух радон диффундирует через воздух, а при определении эманирующей способности в воду капилляры окажутся заполненными водой и вследствие этого диффузия радона окажется замедленной.

Таким образом, изучение эманирующей способности позволяет сделать некоторые заключения о нахождении радона и его изотопов в кристаллической решетке. Следует отметить, что мы рассматриваем в данном случае только ту часть радона, которая выделяется из минерала; эта часть может быть относительно небольшой. Действительно, если мы представляем, что в процессе эманирования выделяется та часть радона, которая попадает в капилляры, то естественно ожидать существования ряда замкнутых капилляров, не имеющих выхода на поверхность, и поэтому только часть радона способна выделяться по капиллярам. Для выделения всего радона требуется расплавление или растворение исследуемого образца минерала. Предлагаемое представление проверено на многих примерах и во всех случаях при хорошей сохранности образцов минералов подтверждается. В случае плохой сохранности эманирование в воздух и в воду может различаться. По-видимому, в этом случае

вследствие разрушения образца образуются значительные нарушения в кристалле, из которых вода легко испаряется, и поэтому радон диффундирует через капилляры, заполненные воздухом.

Наряду с изучением эманирующей способности мы изучали также выщелачиваемость изотопов радия и материнских веществ. Во всех исследованных случаях наблюдается преимущественная выщелачиваемость радия по сравнению с ураном. В качестве примера можно привести результаты изучения выщелачиваемости радия и урана из хлопинита, альмандина и уранинита (см. табл. 2, 3, 4).

Таблица 2

Степень выщелачиваемости из альмандина в процентах

Выщелачивание	Ra	U
Первое	17,0	1,4
Второе	5,2	1,1
Третье	2,5	0,3

По достижении достаточной кислотности радий и уран переходят в раствор в равновесных количествах. То же самое мы наблюдаем при изучении сравнительной выщелачиваемости Th и ThX из монацита, виикита, торита и др.

Из этих опытов автор сделал еще в 1930 г. вывод, что существуют два разных процесса, приводящих к переходу радиоэлементов из минерала, которые необходимо разграничить. Я предложил разграничить понятия выщелачивание и растворение и применять их в следующем смысле: 1) переход в раствор какого-либо элемента из минерала без нарушения целостности и однородности кристаллической решетки есть выщелачивание; 2) переход в раствор всех элементов, входящих в состав минерала, является растворением.

Таблица 3

Степень выщелачиваемости из хлопинита в процентах

Среда	Ra	U	Среда	Ra	U	Среда	Ra	U
0,001 *N* HCl	0,29	0,05	0,1 *N* HCl	1,4	1,18	0,001 *N* Na_2CO_3	0,025	—
0,01 *N* HCl	0,55	0,3	1 *N* HCl	3,81	3,84	0,5 *N* Na_2CO_3	0,036	—

Таблица 4

Степень выщелачиваемости из уранинита в процентах

Среда	U	Ra	Среда	U	Ra
0,1 *N* HNO_3	$11\pm1,5$	$11,2\pm0,8$	0,001 *N* HNO_3	$0,007\pm0,001$	$0,2\pm0,015$
0,01 *N* HNO_3	$1,6\pm0,1$	$3,5\pm0,05$	H_2O	$0,004\pm0,0005$	$0,075\pm0,005$

Для перехода в раствор материнских веществ, входящих в кристаллическую решетку, обязательно растворение минерала, а переход в раствор продуктов их распада может происходить главным образом путем выщелачивания. В чистом виде эти процессы мы не наблюдаем, потому что растворение в незначительной мере происходит при любых условиях, а в сильнокислых средах, несмотря на то что основным процессом является растворение, некоторую роль все же играет выщелачиваемость продуктов распада. При разграничении этих процессов мы имеем в виду, какой из них играет преимущественную роль. Кроме того, процесс выщелачивания радиоэлементов включает в себя адсорбцию выщелоченных радиоэлементов на поверхности твердого тела. Экспериментального разграничения выщелачивания на два составляющих его процесса мы пока не производили.

Для подтверждения особенностей положения в кристалле минерала продуктов распада были поставлены опыты для выяснения влияния на этот процесс присутствующих в растворе катионов и анионов. Эти опыты полностью подтверждают высказанные предположения, так как присутствие в растворе катионов не влияет на переход материнских веществ в раствор, но в значительной мере определяет выщелачиваемость их продуктов распада. Проведенные опыты показали, что катионы можно расположить в ряд по силе их воздействия на выщелачиваемость изотопов радия:

$$H^{\cdot} > Ba^{\cdot\cdot} > Pb^{\cdot\cdot} > Sr^{\cdot\cdot} > Ca^{\cdot\cdot} > K^{\cdot} > Na,$$

который соответствует известному ряду по силе их десорбции. Интересно далее отметить, что степень выщелачиваемости в нейтральной среде обычно значительно меньше коэффициента эманирующей способности, но если производить выщелачивание в присутствии сильного десорбента ионами бария, то степень выщелачиваемости почти равна коэффициенту эманирующей способности. Отсюда можно сделать заключение, что изотопы радия в значительной мере адсорбированы на стенках капилляров и устанавливается равновесие между числом адсорбированных и растворенных в капиллярной воде атомов. Процесс выщелачивания является сложным. В случае выщелачивания, так же как при эманировании, следует различать поверхностный и объемный процессы. Прежде всего можно ожидать перехода в раствор радиоэлементов — продуктов распада с поверхности минерала, при этом большую роль должна играть радиоактивная отдача. Вместе с тем, полученные экспериментальные данные показывают, что количество выщелоченных радиоэлементов обычно соответствует сотням и тысячам мономолекулярных слоев минерала, если предположить, что эти радиоэлементы из этих слоев переходят в раствор полностью. Следовательно, при выщелачивании участвует в той или иной мере объем минерала. Для подтверждения этого мы сочли нужным прежде всего установить, связано ли выщелачивание с процессом диффузии.

Таблица 5

Зависимость степени выщелачиваемости от количества выщелачиваний

№ пробы	Выщелачивание	Степень выщелачиваемости Ra	№ пробы	Выщелачивание	Степень выщелачиваемости Ra
1	Первое	0,0025		Третье	0,0014
	Второе	0,0014		Четвертое	0,0025*
	Третье	0,0012	3	Первое	0,0068
	Четвертое	0,0024*		Второе	0,0041
2	Первое	0,0037		Третье	0,0030
	Второе	0,0019		Четвертое	0,0069*

* Между третьим и четвертым выщелачиваниями перерыв 1 год 3 мес.

Наличие процесса диффузии было нами доказано специально поставленными опытами. Из табл. 5 видно, что при повторных выщелачиваниях степень выщелачивания с каждым разом уменьшается, но если оставить на некоторое время образец и затем вновь произвести выщелачивание, то степень выщелачиваемости вновь достигает прежней величины.

Влияние анионов на выщелачиваемость связано главным образом с усилением или ослаблением адсорбционных явлений. Так, например, изотопы радия в присутствии ионов CO_3'' и SO_4'' выщелачиваются меньше, чем в их отсутствие, так как при этом усиливается адсорбция. Прибавление анионов, так же как и катионов, не оказывает влияния на поведение материнских веществ, которые переходят в раствор только при растворении минерала.

Таким образом, отличие в поведении изотопов радия и радона состоит в том, что изотопы радона не адсорбируются на стенках капилляров и находятся в капиллярной воде, в то время как для изотопов радия устанавливается равновесие между водой и стенками капилляров. Отсюда становятся понятными все отличия, наблюдаемые для поведения изотопов радия и радона.

Таблица 6

Сравнительная выщелачиваемость Th и RdTh

Минералы	Среда	Степень выщелачиваемости в %		Минералы	Среда	Степень выщелачиваемости в %	
		Th	RdTh			Th	Rd Th
Монацит	0,1 N HNO_3	0,13	0,25	Уранинит образец № 1	0,01 N HNO_3	1,25	2,4
Уранинит	5,0 N HNO_3	3,45	4,8	Уранинит образец № 2	0,1 N HNO_4	3,8	7,9
образец № 1	0,1 N HNO_3	2,8	4	То же	0,01 N HNO_3	0,57	3,9

Таблица 7

Сравнительная выщелачиваемость UII и UI

Минерал	Среда	Время выщелачивания	UII/UI	Минерал	Среда	Время выщелачивания	UII/UI
Смолка	0,0001 N HNO_3	13 мес.	1,0	Уранинит, образец № 1	0,01 N HNO_3	3 часа	1,0
	0,1 N HNO_3	3 дней	1,0				
	0,01 N HNO_3	6 »	1,0	То же	0,1 N Na_2CO_3	3 »	1,23
	0,1 N Na_3CO_3	6 »	1,0	Уранинит, образец № 2	0,01 N HNO_3	3 »	1,0
	0,01 N Na_2CO_3	6 »	1,0	То же	0,1 N Na_2CO_3	3 »	1,13

Теперь перейдем к рассмотрению третьего случая, когда производится сравнительное изучение выщелачиваемости материнских веществ и их продуктов распада, которые являются их изотопами. Представляет интерес рассмотреть выщелачиваемость следующих пар элементов: UI и UII; Th и RdTh. В этом случае можно было бы ожидать, что продукт распада — изотоп материнского вещества — может занять место в кристаллической решетке, так как кристаллохимические свойства его и материнского вещества совершенно тождественны, но полученные результаты показывают, что этот вопрос не так просто в действительности решается. По-видимому, здесь играет большую роль предыстория образования изотопа. Так, например, радиоторий образуется после трех распадов атома тория. Уран II также образуется в результате трех распадов урана I. При распаде атомы отдачи совершают сложный путь, а поэтому могут удалиться от узла решетки, в которой они должны были бы встать.

Таблица 8

Смещение отношения UII/UI

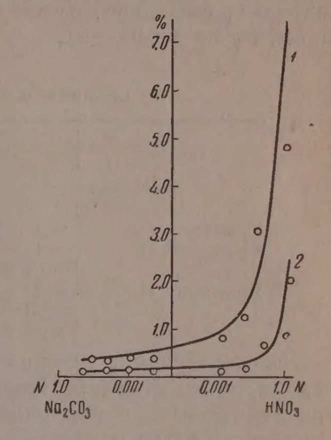
Минерал	UII/UI
Азотнокислый уранил	1,0
Уранинит	1,0
Смолка	1,0
Смоляная руда	1,0
Шрекенгерит	3,1

Наиболее подробно изучена система Th — RdTh. Полученные результаты показывают, что радиоторий выщелачивается в значительно большей мере, чем торий (табл. 6).

С одной стороны, имеющийся аналитический материал показывает, что в водах содержание RdTh во много раз превышает содержание Th. Правда, избыток RdTh в водах может быть объяснен не преимуществен-

ной выщелачиваемостью RdTh, а его образованием из выщелоченного MsThI. С другой стороны, из фиг. 1—3 видим, что RdTh выщелачивается меньше ThX из монацита и ферриторита при различных концентрациях соляной и азотной кислот.

Полученные результаты можно объяснить двояким образом: 1) часть атомов радиотория попадает на места распавшихся атомов тория, а часть атомов не способна попасть на эти места и находится в растворенном, а также адсорбированном состоянии в капиллярах; 2) основная масса атомов радиотория не попадает на места распавшихся атомов тория и меньшая выщелачиваемость RdTh по сравнению с ThX объясняется большей адсорбционной способностью RdTh, по сравнению с ThX.

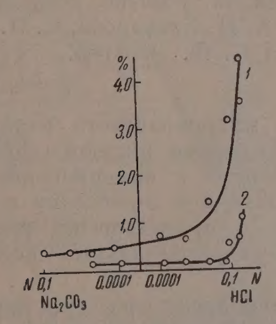


Фиг. 1. Выщелачивание ThX (*1*) и RdTh (*2*) из ферриторита HNO_3

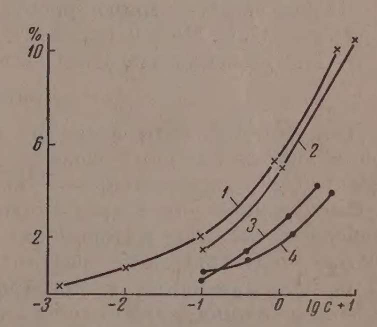
Изучение сравнительной выщелачиваемости UII и UI из урановой смоляной руды и уранинитов (табл. 7) показало, что достигнуть смещения изотопных отношений в статических условиях трудно и, очевидно, возможно при небольшой продолжительности опыта и при воздействии не сильно активным раствором.

Определение отношения UII/UI показало, что смещение наблюдается только во вторичном минерале — шрекенгерите, что находится в согласии с данными Чердынцева (табл. 8) [1].

Рассмотрим еще сравнительную выщелачиваемость RaD и Pb. Как видно из табл. 9, отношение выщелоченного RaD к выщелоченному Pb меньше единицы.



Фиг. 2. Выщелачивание ThX (*1*) и RdTh (*2*) из ферриторита HCl



Фиг. 3. Выщелачивание ThX (*1*, *2*) и RdTh (*3*, *4*) из монацита

Разделение изотопов радиоактивных элементов в природных условиях происходит вследствие того, что: 1) изотопы обладают различной продолжительностью жизни; 2) изотопы занимают различное положение в кристаллической решетке.

Все полученные результаты находят полное подтверждение в имеющихся данных о содержании радиоэлементов в природных водах. Здесь мы остановимся на наиболее важных фактах: 1) обычно природные воды значительно более богаты радоном, чем радием. Это находится в согласии с тем, что, как правило, коэффициент эманирующей способности больше процента выщелачиваемости радия, так как изотопы радона не адсорбируются стенками капилляров; 2) образование радиевых вод связано с выщелачиваемостью радия из окружающих пород. Этот процесс протекает

особенно благоприятно при наличии в водах большого количества ионов, которые способны сорбировать радий; 3) попадание урана в воды происходит при растворении минералов, входящих в состав породы, и в некоторых случаях, возможно, путем выщелачивания его из минералов, в решетку которых он не входит.

Таблица 9

Сравнительная выщелачиваемость Pb и RaD

Образец	Среда	Степень выщелачиваемости		$\frac{RaD_{выщ.}}{Pb_{выщ.}}$
		Pb	RaD	
Уранинит I	0,1 N HNO_3	15	10,5	0,70
Уранинит II	0,1 N HNO_3	7	3,7	0,53
	0,01 N HNO_3	5	2,3	0,46
Уранинит III	0,1 N HNO_3	6	3,1	0,53
	0,01 N HNO_3	5,4	2,7	0,50
	0,1 N Na_2CO_3	0,22	0,08	0,35

Следовательно, условия попадания в воду изотопов радона, радия и урана резко отличны. Изложенные представления о форме нахождения радиоэлементов в минералах позволяют объяснить известные природные процессы, и это является подтверждением их правильности. Для радона автору удалось установить количественные закономерности концентрации его в водах, а в случае радия и урана вопрос об условиях их концентрации в водах значительно сложнее, так как дополнительной переменной величиной является адсорбция, которая зависит от очень большего числа факторов.

Полученные результаты изучения условий миграции радиоэлементов из минералов, по-видимому, могут быть в значительной мере приложены к состоянию радиоэлементов в искусственно полученных солях, но это требует дальнейших экспериментальных исследований.

В проводившихся мною работах принимали участие сотрудники: Н. М. Сегаль, О. С. Меликова, Ф. Е. Старик, А. Н. Елизарова, Е. П. Петряев, В. М. Александрук, Б. А. Михайлов и К. Ф. Лазарев.

ВЫВОДЫ

1. Для установления форм нахождения микроколичеств радиоэлементов в кристаллических веществах плодотворными являются предложенные методы «сравнительного выщелачивания» и эманирования.

2. Высказанное ранее представление о различном положении в кристаллической решетке материнских веществ и продуктов их распада полностью подтверждается результатами экспериментальных исследований выщелачиваемости и эманирования.

3. Установленное разделение изотопов материнских веществ и продуктов их распада (Th и RdTh, UI и UII, Pb и RaD) следует объяснить различным их положением в кристаллической решетке.

4. Меньшая выщелачиваемость RdTh по сравнению с ThX объясняется главным образом большей адсорбционной способностью RdTh, чем ThX.

5. Имеющиеся данные о содержании радиоэлементов в природных водах находятся в полном согласии с изложенными представлениями о механизме миграции радиоэлементов.

6. Полученные результаты изучения условий миграции радиоэлементов из минералов, по-видимому, могут быть в значительной мере приложены к состоянию радиоэлементов в искусственно полученных солях.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
1.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Чердынцев, Распространенность химических элементов, ГИТТА 1956.

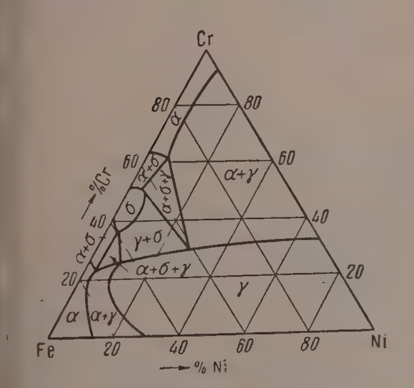
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

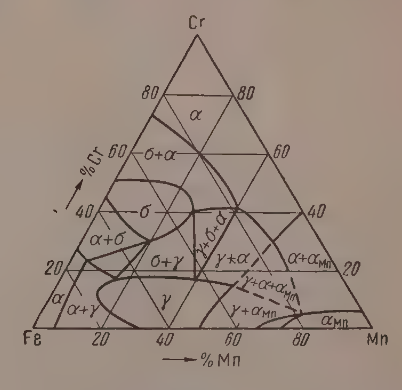
И. И. КОРНИЛОВ и Л. Е. КАНТОРОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИ ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ Fe — Cr — Ni — Mn

Железные сплавы на основе аустенитовых твердых растворов имеют большое значение для ряда металлических материалов с особыми физическими свойствами [1, 2]; среди них имеются составы аустенитовых нержавеющих сталей типа с отношением Cr — Ni 18/8, жароупорные и жаропрочные сплавы типа 25/20, 20/20, а также немагнитные сплавы, сплавы с высоким омическим сопротивлением типа ферронихромов. Области аустенитовых твердых растворов этой системы и составы практически применяемых сплавов с аустенитовой структурой определяются диаграммой состояния тройной системы Fe — Cr — Ni, приведенной



Фиг. 1. Диаграмма состояния тройной системы Fe — Cr — Ni



Фиг. 2. Диаграмма состояния тройной системы Fe — Cr — Mn

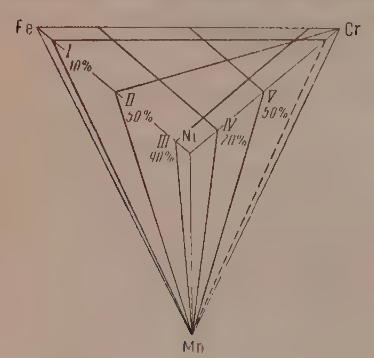
на фиг. 1. Рассмотрению этой системы и всевозможных свойств тройных железо-хромо-никелевых сплавов посвящена специальная монография [2].

Область распространения аустенитового твердого раствора имеется в тройной системе Fe — Cr — Mn, где марганец, аналогично никелю, вызывает появление значительной области тройного аустенитового твердого раствора. Фазовые области этой системы представлены на фиг. 2. Изучению этой системы посвящена также специальная монография [3].

Наряду с исследованием приведенных выше двух тройных систем представляет большой интерес диаграмма состояния четверной системы Fe — Cr — Ni — Mn. Этот интерес особенно усиливается тем, что четверные сплавы этой системы из области аустенитовых твердых растворов приобрели большое практическое значение. Многие составы аустенитовых сталей с марганцем успешно стали заменять чисто никелевые аустенитовые стали [1]. Исследования хромо-марганцево-никелевых сталей,

начатые впервые в СССР еще до второй мировой войны [1], в настоящее время усиленно продолжаются как у нас, так и за рубежом. По этим вопросам в последние годы в США опубликован ряд статей [4—6].

В связи с актуальностью этой задачи нами было проведено систематическое исследование четверной системы Fe — Cr — Ni — Mn. На фиг. 3 — в тетраэдре этой четверной системы — проведены выбранные для исследования пять разрезов этой системы, которые являлись предметом наших исследований. Результаты исследования одного из этих разрезов (II) изложены в работе [7]. Настоящая работа посвящена исследованию части диаграммы состояния четверной системы Fe — Cr — Ni — Mn, показанной на фиг. 3 в виде разреза I. Выбранный для изучения разрез представляет лучевой разрез, основанием которого являются тройные сплавы параллельного к стороне Fe — Cr разреза системы



Фиг. 3. Изученные разрезы в тетраэдре четверной системы Fe — Cr — Ni — Mn

Fe — Cr — Ni (см. фиг. 1) с постоянным содержанием никеля, равным 10%, и вершиной этого разреза является компонент марганец (фиг. 3). Ниже приводятся результаты экспериментального исследования этой части четверной системы Fe — Cr — Ni — Mn.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения и построения диаграммы состояния в начале были изучены исходные сплавы тройной системы Fe — Cr — Ni с переменным содержанием хрома от 9 до 75% при постоянном содержании никеля 10%. На основе составов этих тройных сплавов были изучены четверные сплавы с переменным содержанием марганца. Составы этих сплавов располагались на шести вторичных лучевых разрезах триангулярного сечения четверной системы Fe — Cr — Ni — Mn. Составы исходных сплавов по этим шести разрезам содержали Cr: 10, 20, 30, 50, 60 и 75%; при переменном содержании марганца в каждом из этих разрезов было от 0 до 70%. Кроме этих основных разрезов были приготовлены дополнительные составы для уточнения границ фазовых областей. Сплавы выплавлялись в корундизовых тиглях, в индукционной печи, емкостью тигля до 100 *г*. Для защиты сплавов от окисления применялся низкоплавкий шлак, состоящий из окислов алюминия, кальция и магния. Шихтовыми материалами служили армко-железо, металлический хром и электролитические металлы — никель и марганец.

Сплавы подвергались исследованию после гомогенизированного отжига — после нагревания в вакуумной печи при температуре 1000° в течение 25 час. с последующим медленным охлаждением в печи. Химический состав исследованных сплавов по шести разрезам и дополнительные составы по данным анализа приведены в табл. 1. Содержание примесей в сплавах составляло до 0,03% C, до 0,15% Si и до 0,2% Cu.

Микроструктура сплавов изучалась на шлифах после травления горячим реактивом состава: 50 ч. HCl, 50 ч. воды и 5 ч. HNO_3. Для выявления σ-фазы применялся реактив состава: 30 *г* красной кровяной соли, 30 *г* едкого кали и 60 *мл* воды при температуре кипения. В работе нет необходимости приводить микроструктуры всех исследованных составов сплавов. В табл. 2 приведена на основе результатов микроисследований сплавов характеристика наблюдаемых в изученной системе фаз.

Обозначение этих фаз принято следующее: α — твердый раствор на основе α-Fe (феррит); α-Cr — твердый раствор на основе Cr; γ — твердый раствор на основе γ-Fe (аустенит); σ — фаза на основе соединения FeCr; α-Mn — твердый раствор на основе α-Mn.

Исследование сплавов производилось методами: микроструктурного анализа, твердости, электросопротивления и частично магнитным.

Таблица 1.

Составы выплавленных четверных сплавов

№ по пор.	Состав в вес.%			№ по пор.	Состав в вес.%		
	Cr	Ni	Mn		Cr	Ni	Mn
	I разрез				IV разрез		
1	8,70	11,0	—	33	52,5	9,33	—
2	7,66	9,9	0,55	34	46,0	8,20	0,45
3	7,43	8,6	4,28	35	42,2	8,90	3,60
4	8,04	8,96	7,36	36	45,8	8,40	5,20
5	7,37	8,55	10,03	37	42,4	8,50	8,50
6	6,90	7,43	18,0	38	40,0	7,80	18,0
7	6,91	6,90	25,86	39	42,4	7,02	36,0
8	6,95	5,73	43,9	40	29,5	6,30	39,6
9	5,90	5,03	45,9	41	18,4	4,26	53,7
10	7,09	4,81	48,1	42	24,1	6,20	55,1
	II разрез			43	23,8	6,93	38,0
11	19,22	9,90	0,63	44	53,7	10,1	5,20
12	18,9	9,80	4,41	45	56,3	7,86	5,50
13	17,46	8,94	4,85	46	51,6	7,70	9,60
14	17,2	8,53	9,2	47	46,3	9,20	18,40
15	15,67	7,85	18,34	48	36,0	7,0	35,1
16	15,80	8,56	25,8		V разрез		
17	14,40	6,90	25,9	49	62,5	10,8	—
18	11,90	6,15	49,1	50	62,7	10,2	4,81
19	8,80	5,06	49,3	51	56,8	8,0	15,1
20*	11,0	4,80	53,0	52	45,6	7,0	35,5
21*	7,98	4,49	57,0	53	42,4	7,02	36,0
	III разрез			54	29,7	6,40	53,8
22	27,20	9,0	0,23	55	16,0	2,60	77,4
23	28,30	6,31	3,58		VI разрез		
24	26,50	9,2	4,0	56	75,0	11,3	—
25	24,20	9,05	4,54	57	72,2	10,0	1,26
26	25,0	10,4	7,00	58	72,0	9,37	5,44
27	26,1	8,9	8,2	59	67,2	9,27	9,7
28	23,9	8,5	17,0	60	61,6	8,33	18,07
29	18,06	7,8	37,0	61	56,0	7,0	26,0
30	16,1	5,34	44,3	62	48,0	7,26	35,0
31*	33,2	9,83	—	63	41,0	2,57	47,8
32*	36,9	9,40	—	64	38,3	5,71	49,7

* Дополнительные составы сплавов.

Для иллюстрации характеристики однофазных, двухфазных и трехфазных составов сплавов приводим микроструктуры изученных сплавов (фиг. 4—9) при увеличении в 500 раз.

На фиг. 4 показана микроструктура сплава с 14,4% Cr, 6,9% Ni и 25,9% Mn; она представляет аустенитовый твердый раствор. В сплавах этого разреза с 53,0 и 57,0% Mn появляется новая составляющая, имеющая эвтектоидное пластинчатое строение, характерное для твердых растворов α + Mn (фиг. 5). В структуре сплавов с 8,2 и 17,0% Mn, наря-

ду с σ-фазой, также имеются следы феррита. Начиная с 37,0% Mn, сплавы состоят из смеси фаз α + γ (фиг. 6)

Увеличение содержания марганца выше 8% в разрезе IV приводит сплавы к трехфазной области γ + σ + α, что вызывает сильное повышение их твердости. На фиг. 7 приведена структура сплава с 8,5% Mn. Этот сплав также имеет трехфазную структуру γ + σ + α.

В разрезе V тройной сплав с 62,5% Cr и 10% Ni состоит из смеси фаз α-Cr+γ. В четверных сплавах при содержании марганца до 15% сохра-

Таблица 2

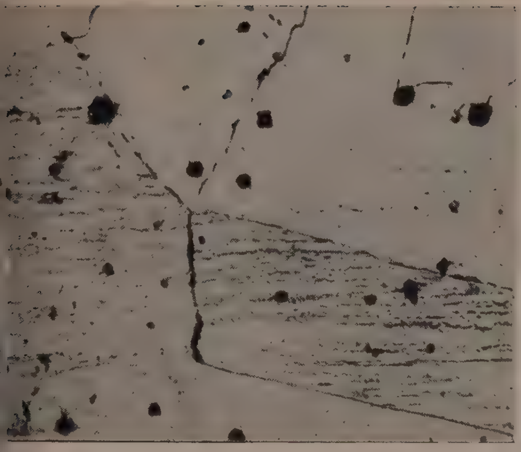
Фазовая характеристика на основе микроструктурного анализа сплавов Fe триангулярного разреза системы Cr — Ni — Mn

Лучевой разрез	Состав в вес.%			Фазы
	Cr	Ni	Mn	
	I разрез			
1	8,70	11,0	0	α + γ
	7,66	9,9	0,55	α + γ
	7,43	8,6	4,28	α + γ
	8,04	8,96	7,36	γ + α
	7,37	8,55	10,03	γ
	6,90	7,43	18,0	γ
	6,91	6,90	25,86	γ
	6,96	5,70	43,9	γ
	5,90	5,03	45,8	γ
	7,09	4,81	48,1	γ
	II разрез			
2	19,22	9,90	0,63	γ + α
	18,9	9,80	4,41	γ
	17,46	8,94	4,85	γ
	17,2	8,53	9,20	γ
	15,67	7,85	18,34	γ
	14,40	6,90	25,9	γ
	11,90	6,15	49,3	γ
	11,0	4,80	53,0	γ + α - Mn
	7,98	4,49	57,0	γ + α - Mn
	III разрез			
3	27,20	9,0	0,23	γ + σ
	28,3	6,31	3,58	γ + σ
	25,0	10,4	7,0	γ + σ
	26,1	8,9	8,2	γ + σ
	23,9	8,5	17,0	γ + σ
	18,06	7,8	37,0	γ + α
	16,1	5,34	44,3	γ + α
	IV разрез			
4	46,0	8,2	0,45	γ + σ
	45,8	8,4	5,2	γ + σ
	42,4	8,5	8,5	γ + σ + α
	40,0	7,8	18,0	γ + σ + α
	42,4	7,02	36,0	γ + σ + α
	29,5	6,3	39,6	γ + α
	24,1	6,2	55,1	γ + α + α-Mn
	V разрез			
5	62,5	10,8	0	α + γ
	62,7	10,2	4,81	α + γ
	56,8	8,0	15,1	α + γ
	45,6	7,0	35,5	α + γ + σ
	42,4	7,02	36,0	α + γ + σ
	29,7	6,40	53,8	α + γ
	16,0	2,60	77,4	α + γ
	VI разрез			
6	75,0	11,3	0	α + γ
	72,2	10,0	1,26	α + γ
	72,0	9,37	5,44	α + γ
	67,2	9,27	9,70	α + γ
	61,6	8,33	18,07	α + γ
	56,3	7,1	26,4	α + γ
	48,0	7,26	33,0	α + γ + σ
	41,0	2,57	47,8	α + γ
	38,3	5,71	49,7	α + γ

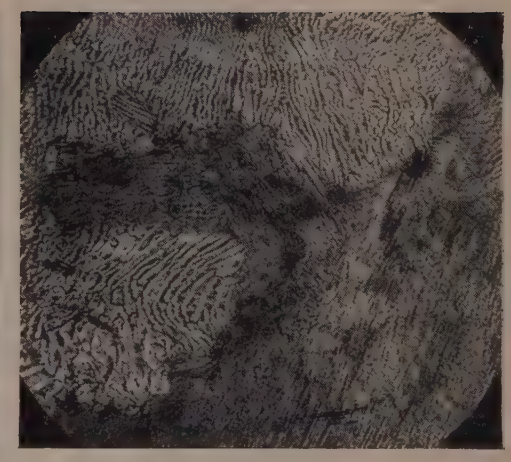
няется двухфазная структура. Сплав, содержащий 53,8% Mn, находится в двухфазной области α-Cr + γ (фиг. 8), а сплав с 77,4% Mn состоит из двух фаз α + α-Mn.

В четверных сплавах разреза VI с концентрацией марганца до 26% сохраняется двухфазная структура (фиг. 9). Установленные структуры четверных сплавов с учетом других свойств позволили построить фазовую диаграмму изученного разреза (см. ниже).

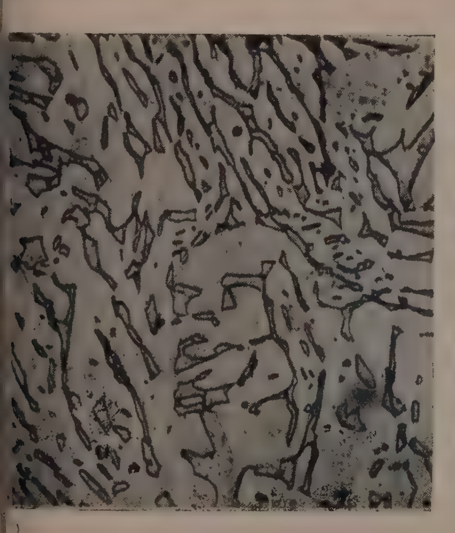
Твердость сплавов измерялась на приборе «Роквелл». Полученные значения твердости изученных сплавов по шкале Бринеля приведены в табл. 3; в ней же приводятся характеристика фазовых областей, сведения по твердости и удельному электросопротивлению. По данным табл. 3



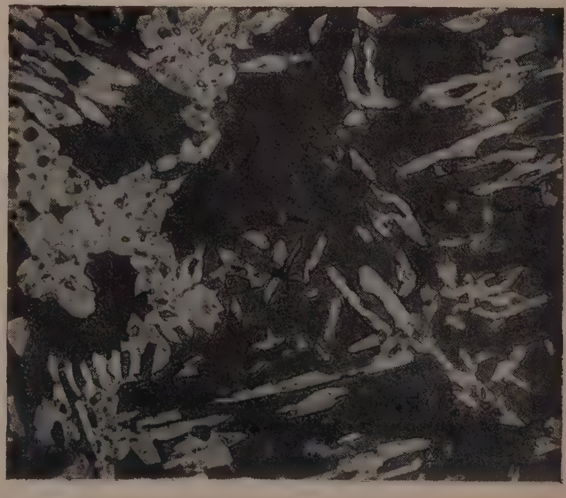
иг. 4. Микроструктура сплава 14,4% Cr; 6,9% Ni; 25,9% Mn (γ—твердый раствор)



Фиг. 5. Микроструктура сплава 7,98% Cr; 4,49% Ni; 57% Mn (γ + α-Mn)



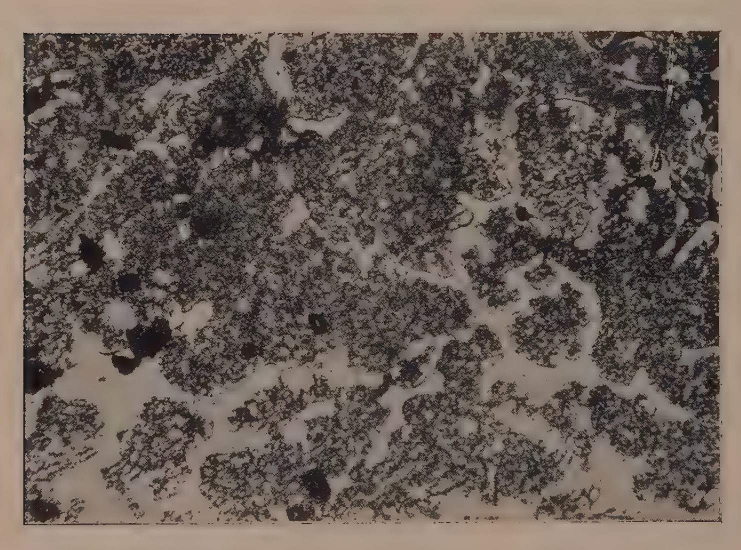
г. 6. Микроструктура сплава 18,06% Cr: 7,8% Ni; 37,0% Mn (γ + α)



Фиг. 7. Микроструктура сплава 42,4% Cr; 8,5% Ni; 8,5% Mn (α + γ + σ)



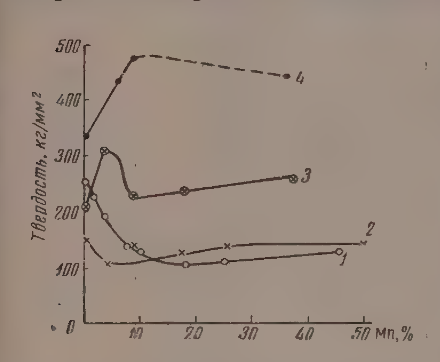
Фиг. 8. Микроструктура сплава 29,7% Cr; 6,4% Ni; 53,8% Mn (α-Cr + γ)



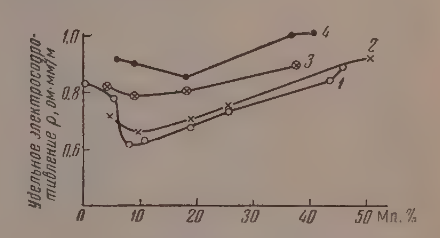
Фиг. 9. Микроструктура сплава 56,3% Cr; 7,1% Ni; 26,4% Mn (α + γ)

на фиг. 10 приводятся кривые изменения твердости сплавов по разрезам I—IV; они в достаточной степени характеризуют закономерности изменения твердости в зависимости от состава и структуры сплавов.

В четверных сплавах с увеличением содержания марганца наблюдается (см. кривую *1*, фиг. 10) наиболее резкое снижение твердости при добавке до 7,35% Mn. Это объясняется относительным увеличением количества γ-фазы и исчезновением α-фазы и мартенситообразной структуры. При переходе в аустенитную область твердость достигает минимальных значений, при этом она существенно не изменяется с увеличением содержания марганца. Увеличение содержания марганца в сплавах разреза II до 49,3% в пределах аустенитной области не приводит к значительному изменению твердости (кривая *2*, фиг. 10).



Фиг. 10. Твердость четверных сплавов в зависимости от содержания марганца (разрезы I — IV)



Фиг 11. Удельное электросопротивление четверных сплавов в зависимости от содержания марганца (разрезы I — IV)

Сплавы разреза III имеют двухфазную структуру (γ + σ) (или γ + + α-Cr). В соответствии с этим, они имеют сравнительно высокую твердость (см. табл. 3 и кривую *3*, фиг. 10). Сплавы разреза IV, в структуре которых присутствует в значительном количестве σ-фаза, характеризуются наиболее высокой твердостью и хрупкостью (см. кривую *4*, фиг. 10).

В сплавах разреза V структура состоит из смеси фаз: хромистого твердого раствора α-Cr и γ-твердого раствора. За счет α-фазы α-Cr-сплавы обладают высокой твердостью и хрупкостью. Тройной сплав с 62,0% Cr и 10% Ni имеет твердость 566 H_B. Еще более высокую твердость 632 H_B показал сплав с 4,8% Mn.

Изучение электросопротивления производилось при помощи двойного моста Томсона при 25°. Результаты исследования приведены в табл. 3 и по разрезам I—IV в виде кривых на фиг. 11. Удельное электросопротивление (ρ) тройного сплава разреза I имеет наибольшее значение. По мере увеличения содержания марганца оно уменьшается. Это означает, что γ-твердый раствор имеет меньшее значение ρ, чем сплавы из области α + γ. Переход в аустенитную область сопровождается резким снижением ρ при 7,36% Mn (кривая *1*, фиг. 11).

Для сплавов разреза II электросопротивление в γ-области также возрастает с повышением концентрации марганца до 49,3% (кривая *2*, фиг. 11). Электросопротивление сплавов разреза III в двухфазной области γ + σ изменяется закономерно в зависимости от содержания марганца (кривая *3*, фиг. 11). Переход в другую двухфазную область γ + α-Cr приводит к значительному увеличению ρ. Для сплавов разреза IV, состоящих из смеси γ + σ + α, наблюдается повышение электросопротивления при увеличении концентрации марганца до 40% (кривая *4*, фиг. 11). Еще более сильно возрастает с повышением содержания марганца электросопротивление сплавов разреза V (см. табл. 3).

Таблица 3

Твердость и электросопротивление сплавов

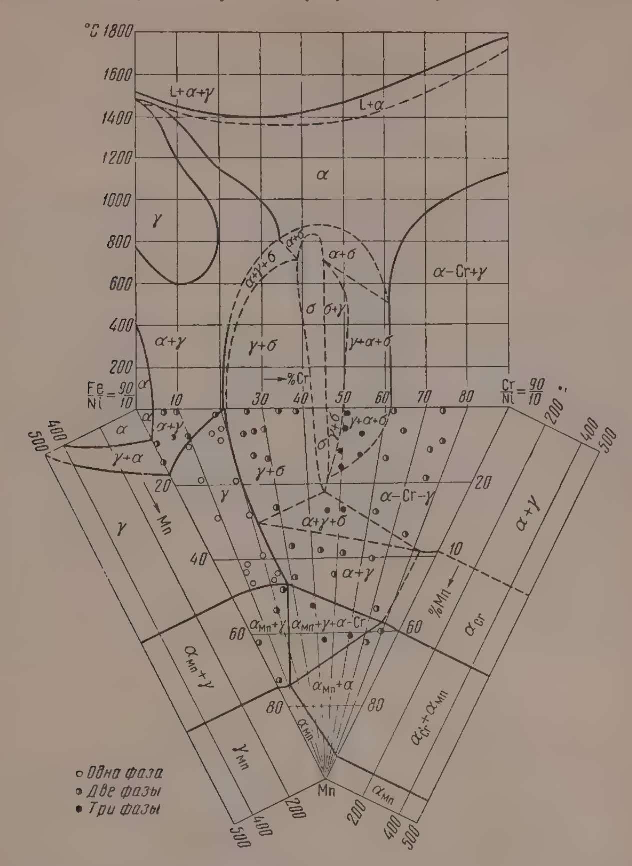
Содержание Mn в %	Фазовые области	Твердость по Бринелю	ρ в Ω/мм²
I разрез			
0	α + γ	250	0,849
0,55	α + γ	228	0,733
4,28	α + γ	196	0,790
7,36	γ	132	0,625
10,03	γ	126	0,641
18,0	γ	108	0,685
25,86	γ	112	0,746
45,8	γ	127	0,905
II разрез			
0,63	α + γ	149	0,665
4,41	γ	112	0,722
4,85	γ	127	0,664
9,20	γ	128	0,660
18,34	γ	127	0,697
25,90	γ	137	0,740
49,30	γ	132	0,923
53,00	γ + α-Mn	192	0,821
57,00	γ + α-Mn	387	1,06
III разрез			
0,25	γ + σ	219	0,753
3,58	γ + σ	311	0,820
8,2	γ + σ	228	0,820
17,0	γ + σ	241	0,812
37,0	γ + α-Cr	255	0,902
IV разрез			
0,45	γ + σ	330	0,780
5,20	γ + σ	430	0,920
8,50	γ + σ	477	0,910
18,0	γ + σ	Хрупкий	0,85
36,0	γ + σ + α	441	1,091
39,6	γ + α		1,055
55,1	γ + α + α-Mn		—
V разрез			
0	α + γ	566	0,651
4,81	α + γ	632	0,920
15,1	α + γ	573	0,815
36,0	α + γ + σ	440	1,091
VI разрез			
0	α-Cr + γ	676	
1,26	α + γ	Хрупкий	
5,44	α + γ		
9,70	α + γ	Хрупкий	
26,0	α + γ	530	1,195
47,8	α + γ	364	
49,7	α + γ		1,312

Диаграмма состояния изученной части четверной системы Fe — Cr — Ni — Mn

Полученные результаты микроскопического исследования, определения твердости и измерения электросопротивления позволили установить границы распространения фазовых областей α, γ, σ и α + γ в изученной части четверной системы и построить диаграмму состояния сплавов триангулярного разреза системы Fe — Cr — Ni — Mn. Эта диаграмма для комнатной температуры представлена на фиг. 12. Для построения этой фазовой диаграммы использованы в качестве исходных данных существующие политермические разрезы диаграмм состояния тройных систем. Для верхнего основания концентрационного треугольника использован политермический разрез тройной системы Fe — Cr — Ni, параллельный к стороне Fe — Cr, с постоянным содержанием Ni = 10%; для второй стороны (правой) треугольника использован политермический лучевой разрез тройной системы Ni — Cr — Mn [8] с постоянным отношением Cr : Ni = 90% : 10%, при переменном содержании марганца от 0 до 100%; и для третьей (левой) стороны треугольника использован политермический лучевой разрез тройной системы Fe — Ni — Mn [9] с постоянным отношением Fe : Ni = 90% : 10%, при переменном содержании марганца от 0 до 100%. На этих исходных разрезах, в соответствии с диаграммами состояния этих систем, нанесены фазовые области, которые послужили исходным началом для изучения и построения фазовой диаграммы части четверной системы Fe — Cr — Ni — Mn.

Как видно из фиг. 12, диаграмма состояния триангулярного разреза четверной системы Fe — Cr — Ni — Mn при постоянном содержании

никеля, равном 10%, состоит всего из следующих 15 фазовых областей: 1) пяти однофазных α, γ, σ и α-Mn, α-Cr; 2) семи двухфазных: α + γ; α-Mn + γ, α-Mn + α, α + γ; α + γ; γ + σ и γ + σ; 3) трех трехфазных



Фиг 12. Диаграмма состояния изученной части четверной системы: Fe — Cr — Ni — Mn

α + γ + σ; γ + α + σ и α-Mn + γ + α. Области распространения этих фаз, границы сопряжения однофазных, двухфазных и трехфазных областей понятны из фиг. 12.

ВЫВОДЫ

1. Методами микроскопического анализа, твердости и электросопротивления исследован триангулярный разрез тэтраэдра четверной системы Fe — Cr — Ni — Mn. Выбранный для исследования разрез четверной системы имеет своим основанием параллельный к стороне Fe — Cr разрез тройной системы Fe — Cr — Ni, при постоянном содержании никеля 10% и переменном содержании хрома от 0 до 100% и марганца от 0 до 100%.

2. В железном углу разреза установлены границы распространения фазовых областей α, α + γ, γ и σ, а также ряда промежуточных областей и построена фазовая диаграмма состояния сплавов.

3. Установлена зависимость изменения твердости и электросопротивления от состава и фазового строения четверных сплавов. Выявлены

сплавы с высоким омическим сопротивлением, отвечающие составам 49,7% Mn, 38% Cr, 5% Ni, остальное Fe. Удельное электросопротивление этого сплава 1,31 $\Omega/мм^2$.

4. Установлено в изученной части четверной системы Fe — Cr — Ni — Mn всего 15 различных фазовых областей. В диаграмме состояния изученного разреза четверной системы значительную область занимают четверные аустенитовые (γ) твердые растворы с марганцем, представляющие практический интерес как основа для изыскания новых хромо-никель-марганцевых сталей аустенитового класса.

Институт металлургии
им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
13.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Химушин, Жаропрочные стали для авиационных двигателей, Оборонгиз, М., 1942.
2. И. И. Корнилов, Железные сплавы, т. 3. Сплавы системы железо — никель — хром, Изд. АН СССР, М., 1957.
3. А. Т. Григорьев, Сплавы железа с хромом и марганцем, Изд. АН СССР, М., 1952.
4. E. Wells, M. Fleischmann, Trans. Amer. Soc. f. bet. 46, 1039 (1954).
5. V. Zackay, Y. Carlson, Trans. Amer. Soc. Metals 48, 509 (1956).
6. R. Pater, P. Jakson, Metal progress 69, 68 (1956).
7. И. И. Корнилов и К. А. Осипов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 429.
8. И. И. Корнилов и Г. Н. Николаенко, Изд. СФХА 22, 119 (1953).
9. Н. Н. Курнаков и М. Я. Тронева, Изв. СФХА 24, 132 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

Р. Б. ГОЛУБЦОВА и Л. А. МАШКОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ С ПЕРЕМЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КАРБИДА ТИТАНА

В связи с общим развитием исследований в области металлохимии [1—3] большое значение имеют работы по многокомпонентным металлическим системам. Особый интерес представляют исследования взаимодействия весьма химически стойких тугоплавких соединений типа карбидов с металлическими твердыми растворами. Вопросу взаимодействия карбида титана с чистыми металлами (Ni, Co, Cr) посвящены некоторые работы [4—6], однако исследования подобных реакций в многокомпонентных системах только начинаются. Эти исследования особенно важны для изыскания новых металлических сплавов с заданными физическими свойствами.

Корнилов, Пряхина, Ожимкова [3], пользуясь методами физико-химического анализа, изучили взаимодействие шестикомпонентного никелевого твердого раствора с карбидом титана (от 0 до 95% TiC). В связи с этой работой была поставлена задача исследования избыточных фаз, образующихся в указанной системе методом фазового интерметаллидного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный состав шестикомпонентного никелевого твердого раствора был следующий: Ni — основа, Cr — Mo — W — Nb — Al. Этот состав в дальнейшем будет обозначать Ni_6. Интерметаллидному анализу подвергались сплавы, состоящие из исходного шестикомпонентного никелевого твердого раствора Ni_6, содержащего по шихте 0,1; 1,0; 4,0 и 7,5% TiC. Образцы сплавов применялись в термически обработанном состоянии по режиму: закалка при 1200° с охлаждением в воде после выдержки при этой температуре в течение 115 час. Этой операцией предполагалось обеспечить достижение равновесия между фазами при 1200°. В табл. 1 приводится состав исследуемых сплавов по данным химического анализа.

Таблица 1

Химический состав сплавов
(в процентах)

№ образца	Ti	C	Nb	W	Mo	Al	Cr	Ni
2	0,08	0,02	1,99	2,99	2,99	2,99	6,99	81,92
6	0,78	0,20	1,99	3,00	2,87	3,01	7,02	81,54
9	3,31	0,81	1,90	2,89	2,85	2,80	6,97	79,05
13	6,00	1,50	1,87	2,78	3,00	2,65	6,84	75,29

Образцы для интерметаллидного анализа имели цилиндрическую форму, *h* 40 *мм*; *d* 10 *мм*. Электролитическое выделение фаз из сплавов исследуемой системы производилось путем селективного выделения избы-

Таблица 2

Результаты химического анализа состава анодных порошков многокомпонентного сплава с переменным содержанием TiC

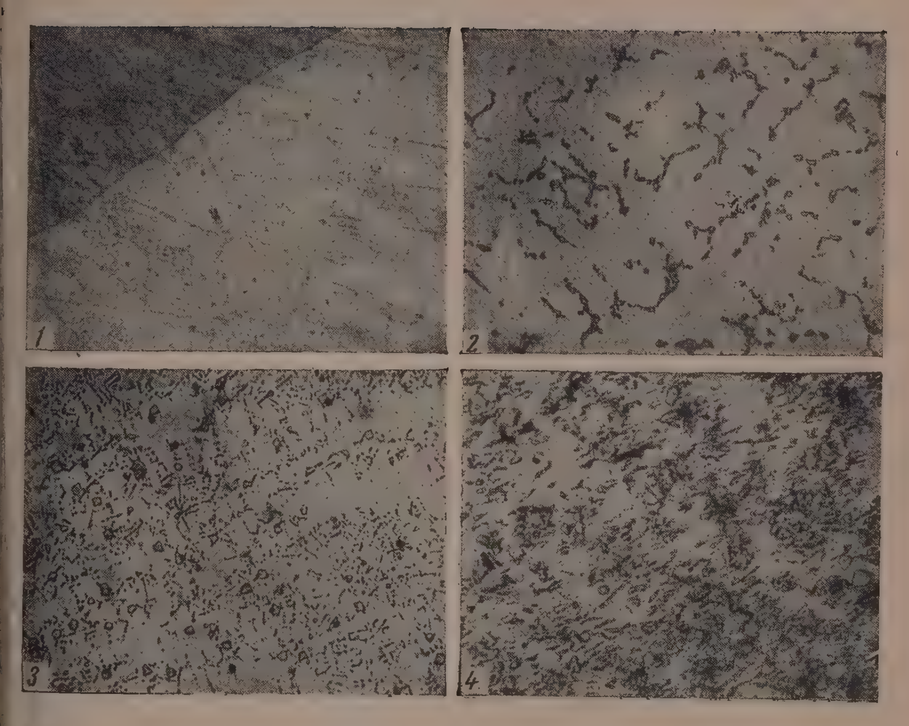
№ образца	Содержание в сплаве TiC в %	Выход фазы в %	Единица измерения	№ опыта	Ti	Nb	W	Mo	Cr	Al	C	Ni	Сумма	Параметр решетки в kX
6	0,98	—	Вес.%	21	20,20	39,63	16,93	9,89	1,25	0,87	11,95	Не обнаружен	100,72	$a = 4,38$
				27	20,47	39,83	16,38	8,92	1,56	0,86	11,88		99,90	
		~4	Ат.%	21	20,12	21,29	4,39	4,91	1,15	1,51	47,49		100,86	
				27	20,45	20,52	4,26	4,45	1,43	1,53	47,34		99,98	
9	4,12	5	Вес.%	22	24,26	34,79	16,15	10,38	1,31	0,80	12,08		99,77	$a = 4,34 \div 4,35$
				28	24,58	34,56	16,81	9,83	1,37	0,84	12,00		99,99	
			Ат.%	22	23,70	17,52	4,11	5,06	1,18	1,38	47,07		100,02	
				28	24,03	17,41	4,28	4,79	1,23	1,46	46,79		99,99	
13	7,50	8,4	Вес.%	23	39,36	19,37	16,27	8,93	1,14	0,91	13,83		99,81	$a = 4,32 \div 4,39$
				29	38,75	20,58	16,40	9,84	0,97	0,78	12,99		100,31	
			Ат.%	23	33,97	8,62	3,65	3,84	0,88	1,39	47,61		99,96	
				29	34,40	9,42	3,79	4,36	0,79	1,22	45,99		99,97	

точных фаз по методике, ранее разработанной нами [7]. Согласно этой методике, для селективного выделения интерметаллидной фазы был применен электролит, состоящий из 50 *мл* HNO_3, 20 *мл* $HClO_4$ на 1 *л* воды. Плотность тока в процессе опыта была 0,1 А/*см*². Что касается карбидной фазы, то селективное выделение последней проводилось в электролите, состоящем из 100 *мл* HCl (1,19), 100 *г* лимонной кислоты, 5 *г* янтарной кислоты на 1 *л* воды. Опыты проводились при охлаждении электролита льдом, при плотности тока 0,5 А/*см*² [7]. При анодном растворении сплава состава Ni_6, содержащего 0,1 % TiC, выделения порошка на образце — аноде не наблюдалось, что свидетельствует о том, что сплав этого состава представляет собой твердый раствор на основе никеля, как это видно на микроструктуре (фиг. 1), полученной Корниловым, Пряхиной и Ожимковой [3].

Интерметаллидный анализ сплавов, содержащих 1,0; 4,0 и 7,5 % TiC, показал, что в этих сплавах присутствуют: карбидная фаза, выделяющаяся при анодном растворении образцов, и никелевый твердый раствор — Ni_6, растворяющийся в электролите в процессе электролиза. Эти данные подтверждаются данными микроструктуры и рентгеновского анализа *. На фиг. 2—4 приведены микроструктуры сплавов с переменным содержанием TiC.

Полученные анодные порошки промывались при центрифугировании водой, спиртом и высушивались в токе водорода, в кварцевой пробирке при 100°. Высушенный порошок подвергался химическому и рентгеноструктурному анализам. Карбидная фаза, выделившаяся из сплава, содержащего 0,98 % TiC, была загрязнена небольшим количеством неметаллических включений, ясно видимых невооруженным глазом. Очистка анодного осадка от неметаллических включений проводилась по методике флотационного отделения при помощи жидкости Клеричи

* Рентгеноструктурный анализ проведен А. Я. Спетковым.



Фиг. 1. Микроструктура никелевого шестикомпонентного сплава с содержанием TiC 0,1% × 200

Фиг. 2. Микроструктура никелевого шестикомпонентного сплава с содержанием TiC 1,0% × 200

Фиг. 3. Микроструктура никелевого шестикомпонентного сплава с содержанием TiC 4,0% × 200

Фиг. 4. Микроструктура никелевого шестикомпонентного сплава с содержанием TiC 7,5% × 200

(муравьино-малоновокислый таллий) [7]. Порошок погружали в указанную жидкость, перемешивали и оставляли на сутки. Жидкость с всплывшими неметаллическими частицами декантировали, а исследуемый карбидный порошок, тщательно промытый горячей водой и дважды спиртом, высушивали в токе водорода и анализировали. Результаты химического анализа выделенных карбидных порошков представлены в табл. 2. Весьма характерным является то, что в карбидных порошках отсутствует никель, а содержание алюминия весьма незначительно. Это свидетельствует о том, что эти два элемента, образующие менее стойкие карбиды, чем титан, ниобий и др., не входят в состав карбида титана.

Как видно из табл. 2, основой карбидной фазы является карбид титана переменного состава. По мере увеличения количества карбида титана в исходных сплавах уменьшается содержание ниобия, выраженное в атомных процентах. Содержание же остальных элементов колеблется в незначительных пределах. Количество углерода остается почти постоянным, а отношение углерода также в атомных процентах к сумме всех металлических элементов близко к отношению 1 : 1. Исходя из этого можно полагать, что выделенный карбид титана представляет собой в основном твердый раствор карбидов ниобия, молибдена, вольфрама, хрома в карбиде титана, что подтверждается рентгеноструктурным анализом.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в выделенном карбидном порошке обнаружена фаза с гранецентрированной кубической решеткой $a = 4{,}33$ *кX*, т. е. карбид титана. В соответствии с переменным содержанием в нем в виде твердого раствора карбида ниобия — параметр решетки этой фазы изменяется. В порошке сплава № 6, где содержание титана и ниобия в атомных процентах почти равное, параметр решетки карбида составляет 4,38 *кX*. В порошке сплава № 9 он составляет 4,34 *кX*, а в порошке сплава № 13, где содержание титана 33,97%, а ниобия 8,62% (атомных), параметр решетки равен 4,32 *кX*. Это значение близко к значению параметра решетки карбида титана, который по литературным данным [8] равен 4,32—4,28 *кX*.

Как вытекает из данных химического анализа, соотношение углерода и суммы металлов в карбидной фазе близко к отношению 1 : 1, а также хорошая воспроизводимость результатов опытов указывают на то, что Ti, Nb, W, Mo, Cr входят в состав сложного карбида, а не захватываются в виде загрязнений из твердого раствора. В противном случае имело бы место наличие большого избытка углерода и резкое колебание содержания элементов в карбидных порошках. Исходя из того, что атомное отношение

Таблица 3

Содержание углерода в карбидной фазе
(в атомных процентах)

Предполагаемая формула карбида	Образец № 6		Образец № 9		Образец № 13	
	содержание Me в карбидной фазе	необходимое (по ф-ле) количество C	содержание Me в карбидной фазе	необходимое (по ф-ле) количество C	содержание Me в карбидной фазе	необходимое (по ф-ле) количество C
TiC	20,12	20,12	23,70	23,70	33,97	33,97
NbC	21,29	21,29	17,52	17,52	8,62	8,62
WC	4,39	4,39	4,11	4,11	3,65	3,65
MoC	4,91	4,91	5,06	5,06	3,84	3,84
Cr_4C	1,15	0,29	1,18	0,29	0,88	0,22
Итого		51,00		50,68		50,30
Найдено: C		47,49		47,07		47,61
Дефицит углерода		3,51		3,61		2,69

суммы карбидообразующих элементов и углерода близко к отношению 1 : 1, возможно приписать составу карбидного осадка формулу карбида типа MeC, где Me будет означать карбидообразующие металлы, входящие в состав основного карбида в виде твердых растворов. Формула будет иметь следующий вид: Ti(Nb, W, Mo, Cr)C. Не касаясь сложного характера взаимодействия карбидов, состав осадка карбидов, очевидно, можно представить в виде индивидуальных карбидов: TiC, NbC, MoC, WC и Cr_4C, которые между собой образуют твердые растворы.

Таблица 4

Содержание карбидов в анодных порошках (в атомных процентах)

№ образца	TiC	NbC	WC	MoC	Cr_4C
6	40,24	42,58	8,78	9,82	1,44
9	47,40	35,04	8,22	10,12	1,47
13	67,94	17,24	7,30	7,68	1,00

Исходя из формул индивидуальных карбидов металлов: TiC, NbC, MoC, WC и Cr_4C, было определено теоретически необходимое для образования этих соединений количество углерода в атомных процентах (табл. 3) и вычислено содержание карбидов в атомных процентах в анодных порошках (табл. 4). Содержание карбида вольфрама было подсчитано по формуле WC, полагая, что в этом соединении он обладает большей химической стойкостью, чем в соединении W_2C.

Представленные в табл. 3 данные подтверждают известное положение о том, что металлоподобные карбиды кристаллизуются с дефицитом по углероду [8].

ВЫВОДЫ

1. Проведено электрохимическое выделение и исследование избыточных фаз, возникающих в сплавах, состоящих из шестикомпонентного никелевого твердого раствора с переменным содержанием TiC.

2. При анодном растворении сплава, содержащего 0,1% TiC, избыточных фаз не выделяется, что подтверждается данными микроструктуры и рентгеновского анализа.

3. В сплавах, содержащих 1,0; 4,0 и 7,5% TiC, доказано наличие только двух фаз: γ-никелевого твердого раствора и карбидной фазы сложного состава Ti(Nb, W, Mo, Cr)C.

4. Выделяющаяся карбидная фаза, по данным рентгеноструктурного анализа, имеет кубическую гранецентрированную решетку, отвечающую решетке карбидного титана, с переменным параметром (от 4,38 до 4,33 *кX*) в зависимости от переменного содержания в нем NbC и TiC.

Институт металлургии
Академии наук СССР

Поступило
12.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Корнилов, Ж. неорган. химии № 6 (1956).
2. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 397.
3. И. И. Корнилов, А. И. Пряхина, О. В. Ожимкова и А. Я. Снетков, Ж. неорган. химии 3, 708 (1958).
4. В. Н. Еременко, В. М. Полякова и З. П. Голубенко, Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов (вып. 3), изд. АН УССР, 1956 стр. 62.
5. В. В. Григорьев, Там же, стр. 137.
6. E. M. Trent, A. Carter, J. Bateman, Metallurgia vol 42 N 250 p. III 1950
7. Р. Б. Голубцова и Л. А. Машкович, Ж. неорган. химии. 3, 717 (1958).
8. Г. В. Самсонов и Я. С. Уманский, Твердые соединения тугоплавких ний металлов, Металлургиздат, М., 1957.
9. Ю. А. Клячко, А. Г. Атласов и М. М. Шапиро, Анализ газов и включе в стали, Металлургиздат, М., 1953.
10. Н. М. Попова, Карбидный анализ стали, Оборонгиз, М., 1957

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

В. С. МОЛЧАНОВ и Н. Е. ПРИХИДЬКО

КОРРОЗИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

СООБЩЕНИЕ 6. ЯВЛЕНИЕ «СОДОВЫХ ПАРАДОКСОВ»

При растворении силикатных стекол щелочными растворами иногда наблюдается более сильное действие карбонатов, нежели гидроокисей тех же металлов. Такие случаи для растворов натриевых соединений можно назвать «содовыми парадоксами» потому, что разрушающее действие щелочного раствора, казалось, должно зависеть в первую очередь от активности в нем ионов гидроксила, которая должна быть меньше в растворе карбоната, даже сильно гидролизованного, чем в эквивалентном растворе гидроокиси.

В работах школы Гребенщикова [1] принято различать два явления: 1) «содовый парадокс первого рода» — более сильное разрушение стекол растворами карбоната, чем гидроокиси того же металла той же концентрации; 2) «содовый парадокс второго рода» — более сильное воздействие смеси растворов едкой и углекислой щелочей, по сравнению с действием тех же веществ, взятых порознь, при содержании, равном суммарной концентрации смешанного раствора.

Из отдельных замечаний в статьях [2—8] можно заключить, что парадокс первого рода наблюдается при разрушении стекол достаточно разнообразного состава: простых натриевосиликатных [2, 3], натриевомагнезиальных [4], натриевокальциевых [5, 6] и вызывается не только раствором соды, но и сульфида [7], силиката [8] и пирофосфата натрия [6]. Содовый парадокс второго рода был предсказан Тищенко [9] и Гребенщиковым [10], а экспериментально установлен Весселем [11] при изучении разрушения стекол: для стеклянного электрода и посудного стекла. Некоторые авторы считают, что то же явление можно вызвать, добавив к едкому натру силикат [11] или ортофосфат [12] натрия.

Пытаясь дать объяснение содовому парадоксу первого рода, Тернер [2] предположил, что гидроокись натрия очень прочно связывает воду в растворах. Это может затруднить взаимодействие стекла со щелочью, если допустить, что процесс разрушения начинается с проникновения воды в стекло. Менее гигроскопичная сода связывает, по мнению Тернера, воду в растворе слабее, и это усиливает конечный эффект — разрушение стекла. Допущение Тернера представляется нам маловероятным и экспериментально вряд ли может быть проверено, поэтому оно не получило широкого признания.

Дуброво и Шмидт [3] выдвинули объяснение, близкое ко взглядам Тернера; они также предположили, что действие щелочи на кремнекислородные группы, входящие в структуру стекла, требует предварительной подготовки, заключающейся в гидратации указанных групп. Но гидратация эта происходит не за счет присоединения целых молекул воды, как предполагалось Тернером, а за счет возникновения около атомов кремния гидроксилов. Гидроксилы возникают в результате обмена катионов, связанных в стекле с кислородами, на ионы водорода раствора. В растворе соды ионов водорода больше, чем в растворе едкого натра, хотя и в первом случае это количество, конечно, ничтожно. Но все же бла-

годаря своей более «кислой» природе раствор соды, по мнению Дуброво и Шмидта, оказывает более сильное действие на стекла. Такое объяснение кажется нам недостаточно убедительным, так как ионы водорода, присутствующие в щелочных растворах в исчезающе малых количествах, вряд ли могут оказывать столь решающее влияние на весь процесс разрушения. По нашему мнению, объяснение содовых парадоксов следует считать еще нерешенной задачей. В этой связи представляют интерес некоторые результаты наших опытов, относящиеся к сравнению действия на стекла гидроокиси натрия и его солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Степень воздействия того или иного раствора оценивалась нами по толщине растворенного слоя стекла, измерявшейся интерферометрическим методом [13]. Всегда применялись полунормальные растворы с температурой 90°, действовавшие на стекло в течение 4 час. Прежде всего нами были проведены опыты для выяснения вопроса, как связаны содовые парадоксы с химическим составом стекла. Для этого было измерено разрушение растворами едкого натра, карбоната натрия и смесью равных объемов этих растворов шестидесяти опытных двух-, трех- и четырехкомпонентных стекол, систематически менявшегося состава, и двадцати восьми промышленных стекол: оптических, аппаратурных, электровакуумных. В табл. 1 * собраны стекла, показавшие содовые парадоксы, т. е. такие, с которых растворы, содержавшие карбонатные ионы, стравливали заметно бо́льшие слои (на несколько десятых микрона), чем растворы чистого едкого натра. Содовые парадоксы были обнаружены при разрушении сорока одного стекла, при этом восемь из них показали оба парадокса, двенадцать — парадокс первого рода и двадцать одно — парадокс второго рода. Последний таким образом является более распространенным явлением для исследованных нами стекол.

На основании данных табл. 1 можно сделать вывод, что содовые парадоксы имеют связь с абсолютной величиной щелочеустойчивости стекла, т. е. с сопротивлением кремнекислородного скелета воздействию щелочи. Содовые парадоксы в резкой форме наблюдались у малоустойчивых стекол, т. е. разрушавшихся в условиях наших опытов на четыре и более микрона. При этом содовые парадоксы наблюдались на стеклах самых разнообразных составов: на двойных натриевосиликатных, на трех- и многокомпонентных. Различия в действии разных растворов на более устойчивые стекла, т. е. такие, толщина растворенных слоев которых ниже 4 μ, были явными, но не столь резкими по сравнению со стеклами первого типа. Поэтому на основании опытов с устойчивыми стеклами можно сделать только ориентировочные выводы о зависимости содовых парадоксов от состава. С такой оговоркой можно указать, что присутствие в составе стекол кальция, стронция, бария и свинца, по-видимому, стимулирует возникновение парадоксов, а присутствие цинка и кадмия — препятствует. По этой причине стекла, содержащие два последних металла, не приведены в табл. 1.

Обратимся теперь к обсуждению вероятных причин содовых парадоксов. Здесь возможны такие предположения:

а) Содовые парадоксы способен вызывать только карбонатный анион, который усиливает разрушение кремнекислородных групп, входящих в структуру стекла, возможно образуя какие-то своеобразные соединения с кремнекислотой. Если сделанное предположение справедливо, парадоксы должны вызываться всеми растворимыми карбонатами и отсутствовать при действии на стекло растворов, содержащих другие анионы.

б) Содовые парадоксы, наоборот, связаны не столько с действием карбонатного иона на кремнекислородные элементы структуры стекла,

* В табл. 1 приведены средние данные не менее чем двух независимых опытов.

Таблица 1

№ по пор.	Обозначение или состав стекла в мол.%	Толщина растворенного слоя стекла в микронах за 4 часа при 90°			Примечание
		NaOH	Na_2CO_3	смесь	
1	SiO_2 82·Na_2O 13·MgO 5	1,1	1,1	1,6	СП 2
2	SiO_2 75·Na_2O 13·MgO 12	1,4	1,1	1,9	СП 2
3	SiO_2 60·Na_2O 13·MgO 27	1,5	2,1	2,0	СП 1
4	SiO_2 82·Na_2O 13·CaO 5	1,3	2,0	2,4	СП 1, СП 2
5	SiO_2 75·Na_2O 13·CaO 12	0,9	1,5	1,4	СП 1
6	SiO_2 70·Na_2O 13·CaO 17	1,0	1,5	1,6	СП 1
7	SiO_2 65·Na_2O 13·CaO 22	1,0	2,0	1,7	СП 1
8	SiO_2 60·Na_2O 13·CaO 27	1,4	2,3	2,1	СП 1
9	SiO_2 55·Na_2O 13·CaO 32	1,6	3,7	2,3	СП 1
10	SiO_2 65·Na_2O 13·SrO 22	1,8	2,6	2,1	СП 1
11	SiO_2 55·Na_2O 13·SrO 32	2,8	4,7	14,8	СП 1, СП 2
12	SiO_2 82·Na_2O 13·BaO 5	1,7	0,9	2,8	СП 2
13	SiO_2 65·Na_2O 13·BaO 22	2,9	2,2	4,3	СП 2
14	SiO_2 60·Na_2O 13·BaO 27	3,0	3,0	4,5	СП 2
15	SiO_2 55·Na_2O 13·BaO 32	4,5	12,8	30,0	СП 1, СП 2
16	SiO_2 75·Na_2O 13·PbO 12	2,0	1,9	2,5	СП 2
17	SiO_3 70·Na_2O 13·PbO 17	2,4	1,6	2,9	СП 2
18	SiO_2 65·Na_2O 13·PbO 22	3,2	3,1	5,1	СП 2
19	SiO_2 60·Na_2O 13·PbO 27	5,7	5,9	7,4	СП 2
20	SiO_3 55·Na_2O 13·PbO 32	7,2	9,0	11,9	СП 1, СП 2
21	SiO_2 87·Na_2O 13	1,1	1,3	2,6	СП 2
22	SiO_2 80·Na_2O 12·K_2O 8	14,0	56,0	68,0	СП 1, СП 2
23	SiO_2 80·Na_2O 8·K_2O 12	19,8	123,0	17,6	СП 2
24	SiO_2 80·K_2O 20	336	1150,0	765,0	СП 1
25	SiO_2 75·Na_2O 25	17	76	6,4	СП 1
26	SiO_2 66,7·Na_2O 33,3	69	3120	31,0	СП 1
27	SiO_2 70,0·B_2O_3 22·Na_2O 7	104	184	170	СП 1
28	SiO_2 77·PbO 6·TiO_2·3·Na_2O 14	1,3	0,8	1,9	СП 2
29	SiO_3 77·TiO_2 9·Na_2O 14	1,8	1,1	2,8	СП 2
30	SiO_2 55·K_2O 13·BaO 32	6	240	160	СП 1
31	SiO_2 55·K_2O 13·SrO 32	3	7,7	13,8	СП 1, СП 2
32	Оптическое ТК 10	7,1	4,5	12,0	СП 2
33	» О 2	17,2	28,0	31,8	СП 1, СП 2
34	» Ф 3	2,2	2,1	2,8	СП 2
35	» ТФ 1	3,0	2,1	4,3	СП 2
36	» ТФ 2	3,5	2,0	4,2	СП 2
37	» ТФ 3	3,5	2,1	4,5	СП 2
38	» ТФ 7	5,7	3,3	6,3	СП 2
39	» ТФ 10	6,4	3,6	8,2	СП 2
40	Электровакуумное «нонекс», № 17	14,9	24,0	11,3	СП 1
41	» Л-100	8,6	9,1	10,5	СП 1, СП 2

сколько с действием на катионы, находящиеся в стекле: разрушение усиливается тогда, когда катионы способны давать с карбонат-ионами малорастворимые соли и выводятся этим из реакции, что способствует сильному разрушению стекла. В случае правильности такого предположения парадоксы должны быть специфической особенностью стекол, содержащих щелочноземельные и тяжелые металлы, и вызываться не только карбонат-ионом, но и другими анионами, образующими малорастворимые соли с указанными металлами.

Для опытной проверки сделанных предположений нами были выбраны два стекла, характеризующихся сильно выраженным содовым парадоксом первого рода (№ 9 и 31, табл. 1). В указанных выше типичных условиях эти стекла обрабатывались полунормальными растворами гидроокиси натрия и некоторых его солей, гидролизующихся в растворе с появлением у последнего щелочной реакции. Полученные значения толщин в микронах растворенных слоев даны в табл. 2. Табл. 2 подтверждает первое из

высказанных предположений: парадокс первого рода наблюдается при действии и соды и поташа, разрушающих стекла сильнее едкого натра. Раствор метасиликата натрия не показывает более сильного действия, нежели раствор гидроокиси, что опровергает имевшиеся в литературе указания [8]. Слабее гидроокиси действует и раствор буры.

Особое место занимает раствор ортофосфата: он не только обладает исключительно сильным разрушающим действием, в тридцать раз превышающим действие едкого натра (стекло № 31), но показывает еще одно специфическое явление — образование на поверхности стекла заметных по толщине корочек кристаллического строения. Эти кристаллические корочки, по-видимому, фосфаты кальция и стронция. Нужно отметить, что при действии растворов карбонатов подобные явления нами были замечены только при разрушении стекол № 30 и 31 (табл. 1), причем осадок образовывался в гораздо меньшем количестве. Во всех же остальных случаях отложения видимых осадков не замечалось. На первый взгляд может показаться, что поведение стекол в растворе ортофосфата натрия заставляет отвергнуть первое из обсуждавшихся выше объяснений парадоксов и принять только второе — об образовании нерастворимых солей как обязательной предпосылке рассматриваемых явлений. Однако такой вывод был бы преждевременным, во-первых, потому, что образование осадков наблюдается как исключение; во-вторых, содовый парадокс имеет место при разрушении двухкомпонентных натриевых силикатов (например № 25, 26, табл. 1), не содержащих катионы, дающие малорастворимые карбонаты. Наконец есть основание считать, что между ортофосфатными ионами и кремнекислородными группами стекла идет взаимодействие, и сильное воздействие ортофосфата на стекло связано не столько с образованием малорастворимых солей, сколько с указанной реакцией. Косвенным доказательством существования такой реакции может служить факт, известный из опыта американской атомной промышленности [14], — транспортировку растворов солей радиоактивного фосфора в стеклянной таре там производят при условии обязательного подкисления их. В противном случае происходит потеря фосфора за счет адсорбции на стеклянных стенках. Известно также, что при высоких температурах при соприкосновении силикатных материалов с фосфатами и фосфорными кислотами возникает соединение — силикофосфат — $SiO_2 \cdot P_2O_5$, описанный впервые Хотефейлем [15]. Возможно, что и в растворах могут возникать какие-то подобные соединения. Таким образом, поведение ортофосфата, с нашей точки зрения, объясняется так же, как и поведение карбоната, — взаимодействием этого иона с кремнекислородными группами стекла. Образование нерастворимых солей только способствует влиянию первого фактора, но не является главной причиной содового парадокса первого рода.

Таблица 2

№ по пор.	Реактив	Толщина растворенного слоя стекла в микронах	
		стекло № 9	стекло № 31
1	NaOH	1,6	3,0
2	Na_2CO_3	3,7 (СП 1)	7,7 (СП 1)
3	K_2CO_3	4,0 (СП 1)	6,3 (СП 1)
4	Na_2SiO_3	0,5	2,8
5	$Na_2B_4O_7$	0,4	—
6	Na_3PO_4	11,0 (СП 1)	88,3 (СП 1)

Обратимся теперь к объяснению парадокса второго рода. Можно было ожидать, что такое явление должно иметь место во всех тех случаях, когда данное стекло проявляет содовый парадокс первого рода. Однако из табл. 1 видно, что только в восьми случаях из 41 стекла показывали одновременно оба парадокса. Это свидетельствует о более сложном характере парадокса второго рода, требующего, чтобы действием гидроокиси поверхность стекла была каким-то образом подготовлена к реакции с карбонат-ионами, и только после этого начинает осуществляться явление, подобное по механизму парадоксу первого рода. Не исклю-

чалась вероятность и того предположения, что для парадокса второго рода имеет значение явление натриевой аномалии — более сильное действие на стекло натриевых соединений [16], и только добавки натриевых солей к щелочи будут вызывать парадокс. Ответ на эти вопросы могло дать сравнение действия на стекла растворов едкого натра с различными добавками.

Таблица 3

№ по пор.	Раствор	Толщина растворенного слоя стекла в микронах	
		стекло № 31	стекло № 32
1	NaOH	3,0	7,1
2	Na_2CO_3	7,7	4,5
3	$NaOH + Na_2CO_3$	13,8 (СП 2)	12,0 (СП 2)
4	KOH	2,1	6,9
5	K_2CO_3	4,1	3,5
6	$KOH + K_2CO_3$	8,3 (СП 2)	9,2 (СП 2)
7	$NaOH + K_2CO_3$	8,2 (СП 2)	8,8 (СП 2)
8	$NaOH + Na_3PO_4$	84,0 (СП 2)	11,0 (СП 2)
9	$NaOH + Na_2SiO_3$	1,9	6,5
10	NaOH + NaF	3,3	8,6 (СП 2)
11	NaOH + NaCl	2,2	7,5
12	NaOH + NaBr	2,5	—
13	$NaOH + NaNO_3$	3,1	7,5
14	$NaOH + Na_2SO_4$	4,2 (СП 2)	8,5 (СП 2)
15	NaOH + LiCl	1,9	5,3
16	NaOH + LiOH	—	4,3
17	NaOH + KCl	1,4	7,3
18	NaOH + KOH	2,7	7,0
19	$NaOH + BaCl_2$	0,9	3,0

Для опытов были взяты два стекла с резко выраженным парадоксом второго рода № 31 и 32 (табл. 1); они были подвергнуты действию полунормальных растворов различных щелочей или действию смесей равных объемов таких же растворов. Толщина растворенных слоев стекла в микронах дана в табл. 3.

Из приведенных данных можно видеть, что содовый парадокс второго рода имеет место в резкой форме при подмешивании к гидроокиси только карбонатных и ортофосфатных ионов. В этих случаях толщина растворенных слоев значительно превышает соответствующие величины, получаемые при действии чистой гидроокиси. В очень слабо выраженной форме парадокс замечается при добавках к едкому натру фтор- и сульфат-ионов. Все другие анионы оказались неактивными. Содовый парадокс второго рода имеет место независимо от того, с каким партнером — натрием или калием — вводятся в раствор карбонатные ионы. Это доказывает, что упомянутая выше натриевая аномалия не может рассматриваться как причина содового парадокса второго рода. Само ее существование проявляется в данном случае только косвенно: добавки натриевых солей вызывают несколько большее разрушение, чем добавки калиевых, что видно из табл. 3 на примере хлоридов и карбонатов. Введение в раствор гидроокиси катионов лития или бария ослабляет разрушение.

Совокупность изложенных фактов показывает, что существенное усиление действия едкого натра вызывают добавки только таких соединений, анионы которых способны ускорять растворение кремнекислородных структурных групп стекла, по-видимому, за счет образования химических соединений с кремнеземом. Косвенные доказательства в пользу образования соединений такого типа между кремнеземом и ортофосфатным ионом приведены выше. Относительно образования силикокарбонатов данных пока не имеется; однако существование класса кремнеорганических соединений дает известное основание допускать их возникновение. Слабое

усиление разрушения стекол, вызываемое добавками к щелочи ионов фтора и сульфата, мы склонны приписать не только связыванию этими анионами стронция и бария, находящихся в стеклах № 31 и 32, табл. 1, в нерастворимые соли, но и действием их на кремнезем. Последнее подтверждают измерения степени разрушения стекла № 22, табл. 1, содержащего из металлов только натрий и калий, сульфаты и фториды которых растворимы. В чистом едком натре с этого стекла удалился слой толщиной в 14 μ, а в смеси растворов едкого натра и сульфата или фторида натрия — слои в 24 и 35 μ соответственно. Увеличение толщины растворенного слоя в данном случае можно приписать только действию анионов на кремнекислородные группы стекла.

ВЫВОДЫ

1. «Содовые парадоксы» — более сильное разрушение раствором карбоната или смесью раствора карбоната и гидроокиси — имеют место при воздействии на малостойкие силикатные стекла любого состава. Разрушение более устойчивых стекол растворами, содержащими карбонатные ионы, меньше или равно наблюдаемому в растворе гидроокиси.

2. Специфическое действие карбонатного иона следует приписать главным образом его влиянию на процесс растворения кремнекислородных групп, входящих в структуру силикатных стекол. В более слабой степени разрушению способствует связывание катионов, присутствующих в стекле, в малорастворимые карбонаты.

3. Способность разрушать силикатные стекла в сильнейшей степени свойственна также ортофосфатным ионам, которые действуют как на процесс разрушения кремнекислородных групп, так и связывают катионы в малорастворимые соединения. В известной степени разрушение стекла щелочами усиливают фтор- и сульфат-ионы, влияя на те же два процесса.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
30.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Молчанов и О. С. Молчанова, Тр. ГОИ 24, вып. 145, 1956.
2. V. Dimbleby, W. Turner, J. Soc. Glas. Techn. 10, 304 (1926).
3. С. К. Дубровои Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 403.
4. V. Dimbleby, C. Muirhead, W. Turner, J. Soc. Glass Techn. 6, 101 (1922).
5. М. А. Безбородов и А. А. Кузьмина, Сб. «Стекольная промышленность», № 3, 29 (1939).
6. M. Tarnopol, A. Junge, J. Amer. Ceram. Soc. 29, 36 (1946).
7. A. Mauri, по реферату Glasstechn. Ber. 15, 477 (1937).
8. R. Smith, P. Corbin, J. Amer. Ceram. Soc. 32, 195 (1949).
9. В. Е. Тищенко, Ж. прикл. химии 2, 3 (1929).
10. И. В. Гребенщиков и Т. А. Фаворская, Тр. ГОИ 7, вып. 72 (1931).
11. H. Wessel, Silikat techn. 3, 483 (1952).
12. D. Hubburd, E. Hamilton, J. Res. Nat. Bur. Standards 27, 143 (1941).
13. В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1151.
14. J. Hensley, J. Amer. Ceram. Soc. 34, 188 (1951).
15. А. ле-Шателье, Кремнезем и силикаты, НХТИ, Л., 1929.
16. В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 917.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

Б. П. БЕРИНГ, М. М. ДУБИНИН и В. В. СЕРПИНСКИЙ

ВЫЧИСЛЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ

Дифференциальные теплоты адсорбции являются одной из важнейших термодинамических характеристик адсорбционного процесса. Количественные данные по дифференциальным теплотам могут быть получены или путем непосредственных калориметрических измерений, или путем термодинамических вычислений, основанных на экспериментально определяемом температурном коэффициенте адсорбции, или, наконец, вычислены на основании той или иной модели адсорбционного взаимодействия и определенной теории молекулярных сил. К сожалению, при современном состоянии наших знаний возможности в третьем направлении весьма ограниченны и, во всяком случае, недостаточны для расчета теплот на реальных адсорбентах. Два первых способа не вызывают принципиальных сомнений, однако следует подчеркнуть, что оба они в экспериментальном отношении очень трудоемки и требуют, в особенности первый, весьма совершенной аппаратуры. Вот почему представляет значительный интерес всякая попытка вычисления теплот адсорбции, требующая применения менее обширного экспериментального материала.

В работе [1] было показано, что в потенциальной теории адсорбции содержится возможность вычисления хода дифференциальных теплот по одной изотерме адсорбции при помощи уравнения:

$$q = Q - \lambda = \alpha RT^2 \left(\frac{\partial \ln h}{\partial \ln a}\right)_T - RT \ln h, \qquad (1)$$

где Q — полная, а q — так называемая чистая дифференциальная теплота адсорбции; λ — скрытая теплота испарения; α — термический коэффициент объемного расширения адсорбируемого вещества; a — адсорбция; $h = p/p_s$ — относительное давление. В цитируемой работе был дан вывод этой формулы и было показано, что в тех случаях, когда соблюдаются постулаты потенциальной теории, уравнение (1) приводит к вполне надежным результатам. В приведенных там иллюстрациях численные значения производной, входящей в первый член уравнения (1), определялись путем графического дифференцирования экспериментальных изотерм адсорбции. Очевидно, если известно аналитическое выражение изотермы адсорбции, то уравнение (1) приводит к явному виду зависимости дифференциальной теплоты от относительного давления или от величины адсорбции.

В большой серии работ (см. например [2—6]) была развита потенциальная теория адсорбции на адсорбентах с весьма неоднородной поверхностью, основанная на ряде предположений о характере кривых распределения объемов адсорбционного пространства по значениям адсорбционных потенциалов. В соответствии с этим была предложена классификация адсорбентов, в частности, активных углей. Согласно этой классификации следует различать адсорбенты двух предельных структурных типов, для которых уравнение характеристической кривой имеет вид:

$$W = W_0 e^{-l\varepsilon^2} \quad \text{(I структурный тип);} \qquad (2)$$

$$W = W_0' e^{-m\varepsilon} \quad \text{(II структурный тип).} \qquad (3)$$

Здесь $W = av$ — объем заполненного адсорбционного пространства (a — адсорбция, v — молярный объем); $\varepsilon = -RT\ln h$ — адсорбционный потенциал; l, m, W_0, W_0' — константы.

Уравнения (2) и (3) приводят соответственно к уравнениям изотерм адсорбции паров для адсорбентов первого и второго структурных типов:

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-\frac{BT^2}{\beta^2}(\lg h)^2} \quad \text{(I тип);} \qquad (4)$$

$$a = \frac{W_0'}{v} e^{\frac{AT}{\beta}\lg h} \quad \text{(II тип).} \qquad (5)$$

В уравнении (4) константы W_0 и B представляют собой структурные характеристики адсорбента, причем W_0 означает предельный объем адсорбционного пространства, равный объему микропор [5, 6], а B является мерой неоднородности поверхности адсорбента и зависит от характера микропористости, определяющего эффект повышения адсорбционных потенциалов.

Константы W_0' и A в уравнении (5) также являются структурными характеристиками адсорбента, однако они не имеют столь же четкого физического истолкования. Константа β в этих уравнениях представляет собой коэффициент аффинности характеристической кривой по отношению к характеристической кривой стандартного пара (бензола) на том же адсорбенте. Было показано [7], что в достаточно хорошем приближении коэффициент β равен отношению парахора данного вещества к парахору стандартного вещества (бензола). В несколько более грубом приближении [8] коэффициент аффинности можно считать пропорциональным молярному объему адсорбируемого вещества, находящегося в жидком состоянии. Необходимо отметить, что уравнения (4) и (5) хорошо описывают обширный экспериментальный материал по адсорбции большого числа веществ на различных адсорбентах, в частности, на активных углях, и правильно передают температурную зависимость адсорбции. Для этого описания достаточно знания двух структурных характеристик адсорбента, находимых по одной изотерме адсорбции стандартного вещества, и табличных значений констант p_s, v и β для данного адсорбируемого вещества.

Очевидно, что совместное решение уравнений (1) и (4) или (1) и (5) приводит к искомому явному выражению для дифференциальных теплот адсорбции паров различных веществ на активных углях.

Дифференциальные теплоты адсорбции на углях первого структурного типа. Находя из уравнения (4) значение производной $(\partial\ln h/\partial\ln a)_T$ и подставляя это значение в уравнение (1), получим:

$$q = \frac{2{,}3^{1/2}\alpha\beta RT}{2B^{1/2}}\left(\lg\frac{W_0}{va}\right)^{-1/2} + \frac{2{,}3^{3/2}\beta R}{B^{1/2}}\left(\lg\frac{W_0}{va}\right)^{1/2}. \qquad (6)$$

Так как произведение va представляет собой заполненную часть адсорбционного объема, а W_0 — весь адсорбционный объем, то естественно применить в качестве независимой переменной величину $\theta = av/W_0$, являющуюся степенью заполнения объема микропор. Вводя в уравнение (6) величину θ и вычисляя значения коэффициентов, получим выражение для q в *ккал/моль*:

$$q = 1{,}51\cdot10^{-3}\frac{\alpha\beta T}{B^{1/2}}(-\lg\theta)^{-1/2} + 6{,}93\cdot10^{-3}\frac{\beta}{B^{1/2}}(-\lg\theta)^{1/2}. \qquad (7)$$

Проведем теперь по уравнению (7) вычисление дифференциальных теплот адсорбции при различных численных значениях θ для ряда веществ на некотором стандартном адсорбенте при некоторых определенных

температурах. В качестве стандартного адсорбента будем рассматривать активный уголь с численным значением константы B, равным $1{,}0 \cdot 10^{-6}$. Вычисленные по этому уравнению значения чистых дифференциальных теплот адсорбции q сведены в табл. 1.

В табл. 1 включены вещества, для которых в работе [5] была показана применимость уравнения (4). Следует подчеркнуть, что, как вытекает из работы [9], для температур, значительно превышающих температуру кипения адсорбируемого вещества при нормальном давлении, температурная инвариантность характеристической кривой (2) перестает соблюдаться без учета аномалии плотности в адсорбционном слое. Вследствие этого в табл. 1 для низкокипящих веществ (н. бутан, хлористый этил и бромистый метил) теплоты вычислены при температуре 0°, а для всех остальных — при 20°. По той же причине не были произведены вычисления для пропана, хотя применимость уравнения (4) для этого вещества также была показана в работе [5].

Как видно из уравнения (7), для перехода от рассматриваемого стандартного угля к любому другому углю первого структурного типа с параметром $B = k \cdot 10^{-6}$ достаточно разделить соответствующие значения из табл. 1 на $k^{1/2}$. Переход от выбранной температуры к любой другой, заключенной в интервале применимости уравнений (2) и (4), не представляет затруднений, как это видно из уравнения (7). Следует только учесть, что α несколько зависит от температуры, и поэтому в широких температурных интервалах этой зависимостью нельзя пренебречь. Очевидно, что для вычисления полных дифференциальных теплот адсорбции Q достаточно сложить значения q с соответствующей величиной скрытой теплоты испарения λ, также приведенной в табл. 1.

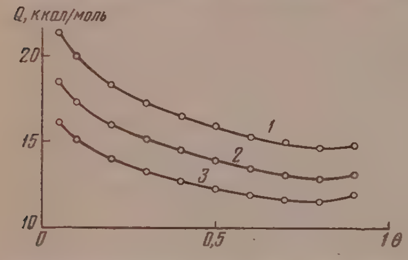
На фигуре приведены в качестве иллюстрации кривые зависимости Q от степени заполнения θ для нормальных гептана (кривая *1*), гексана

Таблица 1

Чистые дифференциальные теплоты адсорбции в *ккал/моль* для паров различных веществ на угле первого структурного типа ($B = 1{,}0 \cdot 10^{-6}$)

Наименование вещества	Температура в °C	Принятые значения констант			Степень заполнения объема микропор, θ									
		$\alpha \cdot 10^3$	β	λ, $\frac{ккал}{моль}$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Бензол	20	1,23	1,00	8,13	8,37	7,47	6,44	5,76	5,23	4,79	4,42	4,11	3,91	4,03
Циклогексан	20	1,20	1,17	7,92	9,80	8,73	7,53	6,73	6,11	5,58	5,14	4,78	4,52	4,65
Толуол	20	1,06	1,19	9,07	9,88	8,80	7,56	6,73	6,09	5,54	5,07	4,66	4,36	4,38
н. Бутан	0	2,19	0,92	5,35	8,00	7,21	6,33	5,77	5,34	5,01	4,76	4,62	4,65	5,25
н. Пентан	20	1,56	1,11	6,67	9,44	8,47	7,35	6,63	6,07	5,61	5,25	4,98	4,84	5,23
н. Гексан	20	1,36	1,30	7,58	10,88	9,72	8,41	7,53	6,87	6,32	5,85	5,49	5,26	5,52
н. Гептан	20	1,25	1,48	8,76	12,50	11,19	9,58	8,56	7,78	7,13	6,58	6,13	5,83	6,03
Хлороформ	20	1,27	0,89	7,88	7,46	6,67	5,76	5,15	4,69	4,30	3,97	3,70	3,52	3,66
Тетрахлорметан	20	1,24	1,07	7,80	8,96	8,01	6,90	6,18	5,61	5,14	4,74	4,41	4,10	4,34
Хлористый этил	0	1,7	0,72	6,00	6,14	5,49	4,77	4,31	3,95	3,66	3,42	3,25	3,17	3,43
Бромистый метил	0	1,2	0,60	5,72	5,00	4,46	3,84	3,42	3,09	2,82	2,59	2,40.	2,25	2,28

(кривая 2) и пентана (кривая 3). Общий вид этих кривых для всех остальных веществ совершенно такой же. С ростом θ теплоты сначала резко уменьшаются, затем проходят через пологий минимум, после чего постепенно повышаются. Этот подъем при высоких степенях заполнения (подтверждаемый опытом) мы склонны объяснить, во-первых, проявлением аттракционных сил взаимодействия между адсорбированными молекулами и, во-вторых, неизбежным исчезновением поверхностей раздела при прогрессирующем заполнении адсорбционного объема.



Дифференциальные теплоты адсорбции нормальных гептана (кривая 1), гексана (кривая 2) и пентана (кривая 3) в зависимости от степени заполнения объема микропор

В работе [1] было показано, что первый член в уравнении (1), или, что то же, в уравнении (7), при делении на T дает дифференциальную энтропию адсорбции. Если выбрать в качестве стандартного состояния нормальную жидкость, то во всем интервале применимости уравнения (4) дифференциальная энтропия отрицательна. Качественно это указывает на то, что подвижность молекул в микропорах активных углей несколько ограничена по сравнению с их подвижностью в состоянии нормальной жидкости. Если же в качестве стандартного принять состояние адсорбированного вещества при степени заполнения $\theta = 0{,}5$ (см. например [10]), то в этом случае при $\theta < 0{,}5$ энтропия будет положительна, а при $\theta > 0{,}5$ — отрицательна. Само собой разумеется, что проведенный анализ не дает никаких оснований для суждения о ходе термодинамических функций за пределами применимости уравнения (4).

Дифференциальные теплоты адсорбции на углях второго структурного типа. Для вычисления дифференциальных теплот адсорбции на адсорбентах второго структурного типа по уравнению (1) нужно вычислить значение производной $(\partial \ln h/\partial \ln a)_T$ из уравнения (5). Таким путем получаем:

$$q = \frac{2{,}3\alpha\beta RT}{A} - \frac{2{,}3^2\beta R}{A} \lg\left(\frac{av}{W_0'}\right). \qquad (8)$$

По уравнению (8) легко могут быть вычислены значения q для различных величин адсорбции. Однако, поскольку вопрос о температурной инвариантности уравнения (3) не опирается на столь же солидный экспериментальный материал, как в случае уравнения (2), соответствующего адсорбентам первого структурного типа, мы ограничимся лишь указанием общего вида уравнения для q, не приводя ни численных значений q, ни их анализа.

Теплоты адсорбции углеводородов на адсорбентах первого структурного типа. Как известно, для приближенного нахождения многих физико-химических величин существуют методы, основанные на аддитивном вычислении данного свойства при помощи некоторых численных инкрементов, приписываемых определенным структурным элементам молекулы. В частности, в литературе известны подобные попытки и для вычисления дифференциальных теплот адсорбции (см., например [11]).

Ниже будет изложена схема вычисления дифференциальных теплот адсорбции алканов на адсорбентах первого структурного типа. Эта схема основана на представлениях, рассмотренных в предыдущих разделах. Для этого способа приближенного вычисления дифференциальных теплот адсорбции будут приведены эмпирические расчетные формулы, в которых частично использован принцип аддитивности. Так как дифференциальные

теплоты зависят от величины адсорбции, то для возможности сопоставления значений теплот, относящихся к различным адсорбирующимся веществам на одном и том же адсорбенте, необходимо условиться, при каких заполнениях будет производиться такое сопоставление. При этом очевидно, что выбор той или иной «стандартной» степени заполнения является произвольным. В качестве таковой мы выбираем величину $\theta_{мин}$, соответствующую абсциссе точки минимума на кривой $q = q(\theta)$. Из уравнения (7) следует, что

$$\theta_{мин} = 10^{-0,218\alpha T}. \tag{9}$$

Подставляя это значение в уравнение (7), получим следующее выражение для дифференциальной чистой теплоты адсорбции в точке $\theta = \theta_{мин}$:

$$q_{мин} = 6{,}48\alpha^{1/2}\cdot\beta T^{1/2} / B^{1/2}. \tag{10}$$

Отметим, что $\theta_{мин}$ при заданной температуре зависит только от свойств адсорбируемого вещества, в то время как $q_{мин}$ зависит также от свойств адсорбента. Выбирая, как и прежде, $T = 293{,}2°$ и $B = 1{,}0\cdot10^{-6}$, получим:

$$\theta_{мин} = 10^{-63,9\alpha} \tag{9'}$$

$$q_{мин} = 1{,}108\cdot10^2\alpha^{1/2}\beta \text{ ккал/моль}. \tag{10'}$$

Для определения полной дифференциальной теплоты Q в точке минимума достаточно прибавить к величине $q_{мин}$ по уравнению (10) скрытую теплоту испарения λ. Вычисленные таким путем «термодинамические» значения дифференциальных теплот $Q_{терм}$ для 19 алканов приведены в табл. 2. Мы называем эти значения «термодинамическими», так как они вычислены строгим термодинамическим путем на основании единственного допущения, что уравнение (4) находится в хорошем согласии с опытом и правильно передает температурную зависимость адсорбции. Иными словами, можно утверждать, что в этом случае значения $Q_{терм}$ эквивалентны опытным величинам теплот. Поэтому значения Q, вычисляемые по пред-

Таблица 2

Сопоставление величин $Q_{терм}$ для алканов с величинами Q, вычисленными по уравнениям (11) и (14) при $B = 1{,}0\cdot10^{-6}$ и $T = 293{,}2°$ (для н.бутана при $T = 273{,}2°$)

Наименование вещества	Принятые значения констант			$\theta_{мин}$	$q_{мин}$ в ккал/моль	$Q_{терм} = q_{мин} + \lambda$ в ккал/моль	$Q_{(11)}$ в ккал/моль	$100\frac{\Delta Q_{(11)}}{Q_{терм}}$	$Q_{(14)}$ в ккал/моль	$100\frac{\Delta Q_{(14)}}{Q_{терм}}$
	$\alpha\cdot10^3$	β	λ в ккал/моль							
н. Бутан	2,19	0,92	5,35	0,724	4,60	9,95	9,90	+0,5	9,82	+1,4
н.Пентан	1,56	1,11	6,67	0,794	4,86	11,53	11,46	+0,6	11,39	+1,2
2-Метилбутан	1,62	1,11	6,20	0,787	4,94	11,14	11,11	+0,3	11,03	+1,0
н.Гексан	1,36	1,30	7,58	0,820	5,27	12,85	13,02	—1,3	12,96	—0,9
2-Метилпентан	1,37	1,30	7,18	0,818	5,30	12,49	12,67	—1,4	12,60	—0,9
3-Метилпентан	1,36	1,30	7,28	0,820	5,27	12,56	12,67	—0,9	12,60	—0,3
2,2-Диметилбутан	1,41	1,30	6,67	0,813	5,38	12,06	11,92	+1,1	12,12	—0,5
2,3-Диметилбутан	1,32	1,30	7,01	0,824	5,20	12,22	12,32	—0,8	12,24	—0,2
н.Гептан	1,25	1,48	8,76	0,832	5,80	14,56	14,58	—0,1	14,53	+0,2
2-Метилгексан	1,24	1,48	8,36	0,834	5,78	14,14	14,23	—0,6	14,17	—0,2
3-Метилгексан	1,22	1,48	8,43	0,836	5,72	14,15	14,23	—0,6	14,17	—0,1
2,2-Диметилпентан	1,27	1,48	7,78	0,830	5,84	13,62	13,48	+1,0	13,69	—0,2
2,3-Диметилпентан	1,25	1,48	8,10	0,832	5,80	13,90	13,88	+0,1	13,81	+0,6
3,3-Диметилпентан	1,19	1,48	7,93	0,840	5,66	13,59	13,48	+0,8	13,69	—0,7
2,4-Диметилпентан	1,25	1,48	7,88	0,832	5,80	13,68	13,88	—1,5	13,81	—1,0
3-Этилпентан	1,27	1,48	8,45	0,830	5,83	14,28	14,23	+0,4	14,17	+0,8
2,2,3-Триметилбутан	1,19	1,48	7,70	0,840	5,64	13,34	13,13	+1,6	13,35	—0,1
н.Октан	1,18	1,67	9,97	0,841	6,35	16,32	16,14	+1,1	16,10	+1,3
н.Нонан	1,15	1,86	10,95	0,845	6,99	17,94	17,70	+1,3	17,67	+1,5

лагаемым ниже приближенным методам, мы будем сравнивать именно с этими величинами $Q_{\text{терм}}$.

Первый приближенный метод заключается в том, что мы приписываем структурным элементам алканов определенные численные значения инкрементов полных теплот адсорбции I_Q и вычисляем значения Q по аддитивной схеме:

$$Q = \Sigma m I_Q, \tag{11}$$

где m — число соответствующих структурных элементов в молекуле. В качестве структурных элементов мы выбираем группы

$$CH_3—,\ —CH_2—,\ —\overset{|}{C}H—\ \text{и}\ —\overset{|}{\underset{|}{C}}—$$

и приписываем им для стандартного угля ($B = 1{,}0 \cdot 10^{-6}$) при 20° соответственно следующие инкременты (в *ккал/моль*), найденные по методу наименьших квадратов:

$$+3{,}39; \quad +1{,}56; \quad -0{,}62 \ \text{и} \ -3{,}20$$

В табл. 2 приведены вычисленные по уравнению (11) значения $Q_{(11)}$ и в соседнем столбце приведены отклонения $\Delta Q_{(11)}$ от величин $Q_{\text{терм}}$ в процентах. Максимальное отклонение составляет 1,6%, а средняя величина абсолютного значения отклонения равна 0,8%. Хотя для большинства практических целей эта точность вполне достаточна, однако сам по себе этот метод обладает тем недостатком, что приведенные значения инкрементов справедливы только для стандартного адсорбента ($B = 1{,}0 \cdot 10^{-6}$) и не существует простого способа для перехода к другим адсорбентам. Поэтому ниже мы приводим второй приближенный метод вычисления теплот адсорбции алканов на адсорбентах первого структурного типа, обладающий не меньшей точностью и полностью свободный от указанного недостатка.

Этот метод основан на том, что, как показывает специальный анализ чисел табл. 2, чистые теплоты адсорбции алканов $q_{\text{мин}}$ мало меняются при переходе от одного изомера к другому и являются линейной функцией числа атомов углерода n в молекуле алкана

$$q_{\text{мин}} = bn + c. \tag{12}$$

Кроме того, хорошо известно, что скрытые теплоты испарения легко удается вычислить по аддитивной схеме

$$\lambda = \Sigma m I_\lambda, \tag{13}$$

где m имеет прежний смысл, а I_λ означают инкременты скрытых теплот испарения, соответствующие избираемым структурным элементам.

В рассматриваемом приближении мы считаем достаточным ограничиться для алканов четырьмя структурными элементами. Мы выбираем те же элементы, что и выше, и приписываем им (при 20°) следующие значения инкрементов I_λ в *ккал/моль*:

$$—CH_3 + 1{,}62; \quad —CH_2— + 1{,}10; \quad —\overset{|}{C}H— + 0{,}22; \quad —\overset{|}{\underset{|}{C}}H— - 0{,}78$$

Как следует из уравнения (7), чистые теплоты адсорбции одного и того же вещества на различных адсорбентах первого структурного типа пропорциональны $B^{-1/2}$. Поэтому, учитывая уравнения (12) и (13), получим

$$Q = \lambda + q = \Sigma m I_\lambda + \left(\frac{B_{\text{ст}}}{B}\right)^{1/2}(bn + c). \tag{14}$$

Для коэффициентов b и c были найдены следующие численные значения: $b = 0{,}47$ и $c = 2{,}50$.

Вычисленные по уравнению (14) для стандартного адсорбента значения $Q_{(14)}$ также приведены в табл. 2. В соседнем столбце приведены отклонения ΔQ_{14} от величин $Q_{\text{терм}}$ в процентах. Максимальное отклонение в этом случае равно 1,5%, а средняя величина абсолютного значения отклонения равна 0,7%. В отличие от уравнения (11) формула (14) обладает гораздо большей универсальностью, так как позволяет вычислять теплоты адсорбции алканов для любого адсорбента первого структурного типа.

Рассмотрение дифференциальных теплот, указанных в табл. 2, а также приведенных нами значений инкрементов дифференциальных теплот адсорбции приводит к выводу, что молекулы алканов с разветвленной цепью углеродных атомов характеризуются меньшими значениями теплот по сравнению с изомерными неразветвленными молекулами. Физически это, очевидно, объясняется тем, что наличие разветвлений затрудняет непосредственный контакт некоторых частей молекулы с поверхностью. Интересно отметить, что этот вывод находится в хорошем согласии с недавно опубликованными наблюдениями Баррера и Сазерленда [12], которые экспериментально обнаружили уменьшение теплот адсорбции с увеличением разветвленности углеродной цепи при исследовании адсорбции алканов на синтетическом алюмосиликате фоязите.

Следует еще раз подчеркнуть, что изложенный в настоящей статье метод вычисления дифференциальных теплот адсорбции связан с единственным предположением о хорошем соответствии уравнения (4) с опытом и о независимости численных значений структурных характеристик адсорбента W_0 и B от температуры. Обладающее большой универсальностью уравнение (4) позволяет количественно предсказать для широкого круга веществ зависимость величины адсорбции от давления и температуры, если известны структурные характеристики активного угля W_0 и B, а также значения табличных констант p_s, v и β. Наряду с этим уравнение (6) позволяет вычислять дифференциальные теплоты и энтропии адсорбции при различных степенях заполнения адсорбционного объема, причем для этих вычислений дополнительно требуется лишь знание объемного коэффициента расширения α. Таким образом, совокупность уравнений (4) и (6) дает возможность предвычислять все основные характеристики адсорбционного равновесия паров индивидуальных веществ для случая активных углей первого структурного типа.

ВЫВОДЫ

1. Выведено уравнение для вычисления дифференциальных теплот и энтропий адсорбции паров на адсорбентах первого структурного типа.

2. Для вычисления чистых дифференциальных теплот адсорбции по этому уравнению требуется знание двух структурных характеристик адсорбента и табличные значения давления насыщенного пара, молярного объема, парахора и термического коэффициента объемного расширения адсорбируемого вещества.

3. Указаны приближенные методы вычисления дифференциальных теплот алканов на адсорбентах первого структурного типа, позволяющие определять эту величину с точностью $\sim 1\%$ на основании единственной характеристики адсорбента B и структурных инкрементов теплот испарения, приведенных в статье.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
24.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, Докл. АН СССР 114, 1254 (1957).
2. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии 21, 1351 (1947).
3. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии 23, 1129 (1949).
4. М. М. Дубинин, Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами. Лекции, прочитанные в Упсале, Изд. АН СССР, М., 1956.
5. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Д. П. Тимофеев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 670.
6. М. М. Дубинин и Е. Г. Жуковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 535.
7. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Докл. АН СССР 72, 319 (1950).
8. Д. П. Тимофеев, Ж. физ. химии 22, 133 (1948).
9. К. М. Николаев и М. М. Дубинин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1165.
10. D. H. Everett, Proc. Chem. Soc. 1957, 38.
11. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Ж. физ. химии 30, 2106 (1956).
12. R. M. Barrer, J. W. Sutherland, Proc. Roy. Soc. A 237, 439 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

А. В. КИСЕЛЕВ и Н. В. КОВАЛЕВА

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РАЗЛИЧНЫХ САЖ НА АДСОРБЦИЮ ПАРОВ

При термической обработке саж в вакууме происходят изменения кристаллографической структуры, величины поверхности и химического строения. Прогревание до 1000° мало меняет размеры кристаллитов. Начиная с 1000°, кристаллиты растут как в базисной, так и в призматической плоскостях. Этот рост продолжается до 2800°, но кристаллиты при этом еще дезориентированы. При более высокой температуре (3000—3200°) наступает параллельная ориентация кристаллитов в соответствии с решеткой графита. В интервале температур от 1000 до 2800° кристаллиты для канальных саж увеличиваются в обоих направлениях, примерно в три раза, для термических — в пять—десять раз [1—4].

Прогревание сажы до 927° не меняет величины удельной поверхности [5]. При повышении температуры прогревания удельная поверхность уменьшается как в случае канальной сажи сферон-6, так и в случае термической сажи [4]. Это, вероятно, связано с все более упорядоченным расположением первичных кристаллитов как в объеме, так и в поверхностном слое частиц сажи по мере прогрессирующей графитизации. В работе [6] наблюдалось увеличение плотности сажи по мере роста температуры прокаливания.

По химическому составу сажа не представляет собой чистого углерода. Элементарный анализ саж и выделяющихся из них летучих веществ показывает, что различные сорта сажи содержат значительные количества водорода и кислорода. Как показало изучение реакции Гриньяра с сажами, на их поверхности имеются функциональные группы, содержащие кислород и водород: OH, COOH, C=O [7], а также ненасыщенные этиленовые связи CH = CH [8]. Канальные сажи содержат до 3% по весу кислорода и до 0,6% водорода [2, 9]. Кислород образует с углеродом довольно устойчивые комплексы, которые разлагаются в основном при температуре 500—1000° с выделением CO и CO_2 [3, 5, 9—14].

Исследованию влияния обработки саж при высоких температурах на их адсорбционные свойства посвящен ряд работ. В работах [4, 15] изучалась адсорбция аргона на сажах сферон-6 и Р-33, прокаленных при 1000, 1500, 2000 и 2700° в вакууме. С увеличением температуры графитирования изотермы адсорбции пара аргона приобретают волнообразный характер. Такие волнообразные изотермы характерны для гомогенной поверхности [15—18]. Адсорбция паров азота на исходных и графитированных канальной и термической сажах изучалась в работах [15, 18]. В этих работах было показано, что при графитировании поверхность саж становится более однородной. Переход к более однородной поверхности при термической обработке саж отчетливо проявляется при изучении теплот адсорбции. В работе [19] изучались теплоты адсорбции аргона на сажах того же ряда, что и в [4]. Дифференциальная теплота адсорбции для непрокаленного образца монотонно убывает с ростом адсорбированного количества, в то время как на прокаленных выше 1500° образцах дифференциальная теплота адсорбции падает лишь в начале заполнения или даже остается постоянной [20], после чего наблюдается максимум, связанный

с проявлением сил притяжения между молекулами адсорбента. Это указывает на однородность большей части поверхности. Аналогичные результаты были получены при исследовании теплот адсорбции бутена [21] и бутана на саже сферон-6, прогретой в вакууме при 2700° [22], гексана и ряда других углеводородов на саже сферон-6, обработанной в токе водорода при 1700° [23—25], криптона на саже Р-33, прогретой в вакууме при 2700° [20].

Адсорбция полярных веществ более чувствительна к изменению химического строения поверхности. В работе [16] изучались изотермы и теплоты адсорбции SO_2 на сажах того же ряда, что и в работе [19]. Увеличение однородности поверхности сажи при графитировании сопровождается сильным изменением формы изотерм. Теплота адсорбции на саже сферон-6, прогретой в вакууме при 1000°, много ниже, чем на исходной, что указывает на уменьшение количества центров с высоким адсорбционным потенциалом для SO_2. Большие величины теплоты адсорбции при малых степенях заполнения указывают на неоднородность поверхности. После прогревания сажи при 2700° поверхность по отношению к адсорбции SO_2 становится более однородной.

Еще более чувствительными к изменению химического строения поверхности, т. е. к изменению на поверхности сажи количества кислородных и водородных комплексов, оказываются адсорбаты, молекулы которых легко образуют водородные связи, например H_2O, CH_3OH и NH_3. Адсорбция воды на саже сферон-6, прогретой при разных температурах, была исследована рядом авторов [26—34]. Изотерма адсорбции воды на саже отличается по форме от изотерм органических паров тем, что она вогнута в начальной части, причем на сажах, подвергнутых термической обработке при высоких температурах, адсорбция остается мономолекулярной вплоть до весьма высоких относительных давлений пара p/p_s, что указывает на слабое взаимодействие молекул воды с поверхностью сажи [33, 34].

Теплота адсорбции паров воды на саже сферон-6, прогретой в вакууме при 900°, близка к теплоте конденсации [29], что авторы объяснили образованием водородных связей между молекулами воды и кислородными комплексами поверхности, а также между самими адсорбированными молекулами воды. В работе [31] были исследованы изотермы и теплоты адсорбции воды на саже сферон-6 и в работе [32] — на саже графон *. Вычисления из изостер и измерения теплот смачивания показали, что теплота адсорбции воды на исходной саже сферон-6 больше теплоты конденсации, в то время как теплота адсорбции на саже графон ниже теплоты конденсации. Сравнительно высокие теплоты адсорбции паров воды на саже сферон-6 авторы, так же как и в работе [29], приписывают образованию водородных связей между молекулами воды и содержащими кислород комплексами на поверхности. В случае же сажи графон водородные связи с поверхностью образовываться не могут, так как кислородные комплексы с поверхности удалены.

В работах [25, 35] были измерены изотерма и теплота адсорбции метанола на саже сферон-6, прогретой при 900° в вакууме, т. е. на образце, с которого кислородные комплексы еще не полностью удалены. Изотерма адсорбции метанола на этой саже круто поднимается вверх, и заполнение мономолекулярного слоя достигается при относительном давлении паров p/p_s, меньшем 0,1. Адсорбция паров метанола на саже графон и на графите была изучена в [36, 37]. В обоих случаях была получена вогнутая изотерма. Изотерма адсорбции паров метанола такой формы была получена также на канальной саже, поверхность которой была покрыта свежим слоем углерода [38]. Теплота адсорбции паров метанола на саже графон была измерена в работе [37]. Чистая дифференциальная теплота

* Графон — сажа сферон-6, графитированная в вакууме при 3200°.

адсорбции метанола на саже графон положительна, но невелика и мало изменяется с заполнением.

Адсорбция аммиака на саже сферон-6, исходной и прокаленной при 1100° в токе водорода, изучалась в работе [39]. Более низкую адсорбцию на прокаленном образце авторы объяснили удалением большого количества кислородных комплексов, с которыми аммиак способен образовывать водородные связи. В работе [40] изучались изотермы и теплоты адсорбции аммиака и метиламина на саже сферон-6, исходной и прогретой в вакууме при 1000, 1500 и 2700°. Как и в случае SO_2, но еще более резко, форма изотерм адсорбции и теплоты адсорбции аммиака зависит от степени графитирования. Изотерма меняется от выпуклой к вогнутой при переходе от исходного образца сажи к образцу, обработанному уже при 1000°.

Несмотря на большое количество работ по исследованию строения саж и их адсорбционных свойств, еще нет полной ясности в вопросе о том, что преимущественно изменяет адсорбцию различных веществ на сажах: различия в химическом строении их поверхности или различия в шероховатости поверхности и кристаллографической структуре. Мнения по этому вопросу расходятся. Одни авторы считают, что главная роль при адсорбции как полярных, так и неполярных веществ принадлежит наличию на поверхности сажи кислородных комплексов [5, 25]. Другие авторы считают главным фактором, влияющим на адсорбцию паров различных веществ, шероховатость поверхности [38].

В связи с этим в настоящей работе исследовались изменения адсорбционных свойств саж различного происхождения, а именно, как очень шероховатых и сильно окисленных канальных саж, так и мало окисленной термической сажи. В качестве адсорбатов были взяты вещества резко различного строения и полярности: бензол, адсорбция которого на графите происходит преимущественно за счет сильных неполярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий, вода, при адсорбции которой главную роль играет образование водородных связей с кислородными комплексами поверхности, и метанол, который благодаря наличию гидроксила в молекуле также способен к образованию водородных связей с кислородными комплексами поверхности, но адсорбция которого зависит также и от дисперсионного взаимодействия метильной группы с графитовым телом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы саж. Были исследованы следующие образцы саж. Две канальные сажи: сферон-6 и ухтинская; две термические сажи: Р-33 и термическая ухтинская. Все образцы подвергались термической обработке или в вакууме или в токе водорода. Обработка в вакууме от 200 до 1000° велась в кварцевой трубе при давлении $p \leqslant 10^{-3}$ *мм*. Обработка в токе водорода проводилась в печи Таммана при давлении водорода несколько больше атмосферного. Из этих исходных саж были получены следующие четыре серии образцов:

1. Канальная сажа сферон-6 обрабатывалась: а) в вакууме при 200° в течение 12 час., при 950° в течение 6 час., при 1000° в течение 2 час.; б) в токе водорода при 1150° и при 1700° в течение 1,5 часа.

2. Ухтинская канальная сажа обрабатывалась: а) в вакууме при 600, 800 и 950° в течение 6 час.; б) в токе водорода при 1700° в течение 1,5 час.

3. Термическая сажа Р-33 обрабатывалась в токе водорода при 1700° в течение 1,5 час.

4. Термическая ухтинская сажа обрабатывалась: а) в вакууме при 800° в течение 12 час.; б) в токе водорода при 1700° в течение 1,5 час.

Элементарный состав саж приведен в табл. 1, там же приведены результаты определений содержания кислых окислов, способных обмениваться со щелочью в водных растворах. Эти определения проводились по методу, описанному в [10]. Как видно из табл. 1, канальные сажи,

Таблица 1

Удельная поверхность, элементарный состав саж и результаты определения ионообменных групп

№ образца	Исходные сажи	Обработка	Удельная поверхность в $м^2/г$	Элементарный состав в %			Адсорбция NaOH в мг-экв/г
				C	H	O	
1	Канальная сферон-6	200°, вакуум	115	94,84	0,45	4,7	0,390
2	То же	950°, вакуум	109	96,89	0,45	2,66	0,012
3	»	1000°, вакуум	109	98,00	0,46	1,64	0,012
4	»	1150°, H_2	108	99,65	0,33	0,12	0,006
5	»	1700°, H_2	92	99,94	0,19	0	0
6	Канальная ухтинская	600°, вакуум	168	97,26	0,47	2,39	0,280
7	То же	800°, вакуум	150	98,37	0,51	1,12	0,200
8	»	950°, вакуум*	195	99,20	0,51	0,29	0,033
9	»	1700°, H_2	100	99,65	0,36	0	0
10	Термическая ухтинская	800°, вакуум	47	99,76	0,27	0,08	0,007
11	То же	1700°, H_2	—	—	—	—	—
12	Термическая Р-33	1000°, H_2	15,85	—	—	—	—
13	То же	1700°, H_2	13,6	99,71	0,25	0,04	—

* Образец взят из другой партии.

прогретые при 600—1000°, в отличие от термических, содержат значительное количество кислорода, часть которого входит в состав кислых комплексов. При термической обработке саж количество кислорода в них резко уменьшается.

Удельные поверхности саж, приведенные в табл. 1, были определены из изотерм адсорбции паров азота при температуре его кипения по БЭТ *. При термической обработке саж произошло некоторое уменьшение их удельной поверхности, что указывает на наличие шероховатости исходных и прокаленных до 1000° образцов канальной и термической саж.

Измерения адсорбции. Адсорбция паров воды измерялась при 28° в вакуумной установке с тремя пружинными весами Мак-Бэна-Бакра. Адсорбция паров воды на термической саже измерялась при 80° в вакуумной установке путем отъема ампулы с адсорбентом и взвешивания ее на аналитических весах [33]. Этим же методом измерялась адсорбция паров метанола. Адсорбция паров бензола измерялась при 30° в вакуумной установке с капиллярно-жидкостной микробюреткой [41]. Точность измерения на этих установках приведена в табл. 2.

Таблица 2

Точность измерения на вакуумных установках

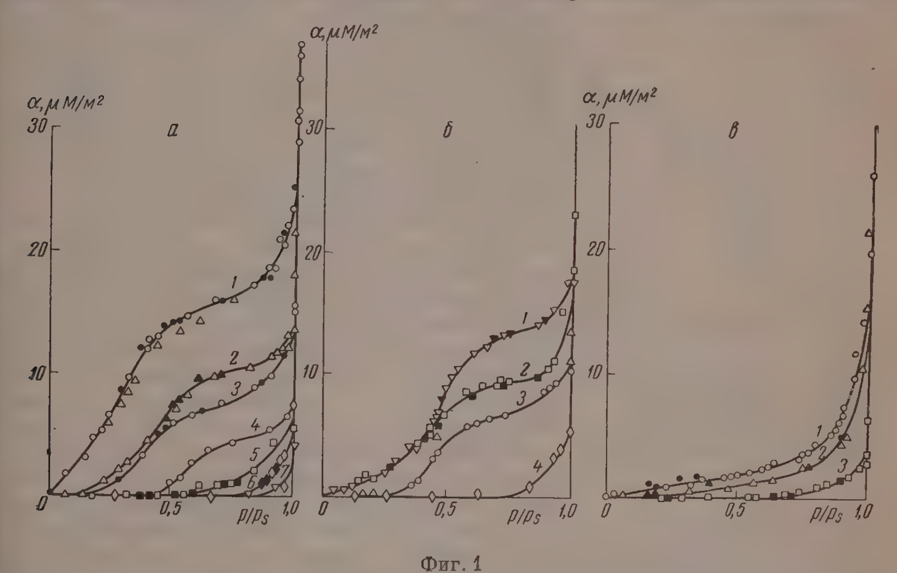
Установка	Точность в г/г
С пружинными весами Мак-Бэна-Бакра	$5 \cdot 10^{-4}$
С отъемом ампулы с адсорбентом (гравиметрическая)	$5 \cdot 10^{-5}$
Объемно-капиллярная	$5 \cdot 10^{-6}$

Образцы переносились в адсорбционную аппаратуру на воздухе, так как такой перенос не влияет на их адсорбционные свойства [42]. Перед каждой серией измерений образцы длительно откачивались до давления 10^{-5} *мм* в установке при 280°, за исключением первого образца сажи сферон-6, который откачивался при 200°. Почти во всех случаях проводилось по две-три серии независимых измерений.

* Поверхность образцов № 7, 9 и 12 была измерена Е. В. Храповой, а поверхность остальных образцов — Н. Н. Авгуль, за что авторы выражают им свою благодарность.

Результаты опытов и их обсуждение

Абсолютные изотермы адсорбции. Для выяснения изменения адсорбционных свойств поверхности исследованных образцов были сопоставлены абсолютные величины адсорбции, т. е. отнесенные к единице поверхности адсорбента. На фиг. 1 сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции паров



Фиг. 1

а — абсолютные изотермы адсорбции паров воды на саже сферон-6, прогретой в вакууме при 200° (*1*) (треугольниками здесь изображены данные работы [26]); при 950° (*2*), при 1000° (*3*); при 1100° в токе H_2 по данным [26] (*4*): при 1150° в токе H_2 (*5*); при 1700° в токе H_2 (*6*); при 3200° по данным [27] (*7*). Здесь и далее черные точки — десорбция; *б* — абсолютные изотермы адсорбции паров воды на канальной ухтинской саже, прогретой в вакууме при 600° (*1*); при 800° (*2*), при 950° (*3*) и при 1700° в токе H_2 (*4*), *в* — абсолютные изотермы адсорбции паров воды на термической саже, прогретой в вакууме при 800° (*1*), при 1000° в токе H_2 (*2*) и при 1700° в токе H_2 (*3*)

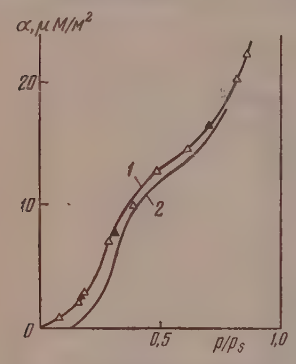
воды на четырех сажах: канальной сферон-6, канальной ухтинской, термической Р-33 и термической ухтинской, обработанных при разных температурах в вакууме или в токе водорода. На этой же фиг. 1 нанесены изотермы, вычисленные нами по литературным данным [26, 27]. Как видно из фиг. 1, отмеченная для саж сферон-6 в работах [25, 30] последовательность является общей для всех этих саж: термическая обработка уменьшает адсорбцию воды, с ростом температуры обработки изотермы сдвигаются вправо и вниз. На образцах, графитированных при 1700° в токе водорода, изотермы вогнуты во всей области p/p_s. Адсорбция ничтожно мала вплоть до $p/p_s \approx 0{,}9$.

Изотермы адсорбции воды на образцах термической сажи, прогретых ниже 1000°, в отличие от канальной сажи, вогнуты во всей области относительных давлений, причем изотерма на образце, прогретом при 800°, идет несколько выше, чем на образце, прокаленном при 1000° *, и на графитированном образце. По-видимому, такая форма изотермы на образцах термической сажи, обработанной при 1000 и 800°, объясняется тем, что их поверхность мало окислена (табл. 1).

Из литературы [2, 3], а также из наших данных (табл. 1) следует, что по мере роста температуры графитирования количество кислорода на

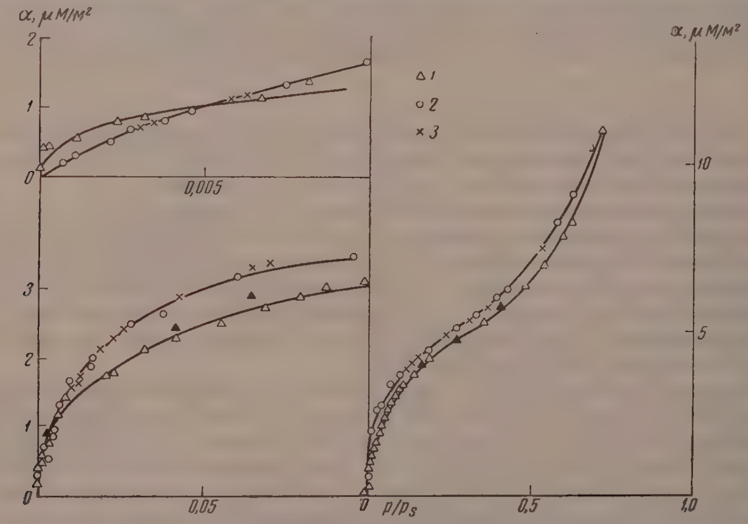
* Изотерма на образце термической сажи Р-33, прогретом в токе водорода при 1000° измерена Н. Н. Авгуль.

поверхности уменьшается. А так как на адсорбцию воды оказывает большое влияние возможность образования водородных связей с кислородными комплексами на поверхности, то с увеличением температуры графитирования адсорбция воды резко падает. По мере роста температуры графитирования выше 1000° уменьшается и шероховатость поверхности, что также уменьшает адсорбцию воды. По-видимому, оба эти фактора вместе, а именно, уменьшение количества кислорода и уменьшение шероховатости поверхности, резко снижают адсорбцию воды при термической обработке саж. Преобладающим по значению в случае адсорбции воды является разрушение кислородных комплексов на поверхности, на что указывает сопоставление абсолютных изотерм на канальной и термической саже.



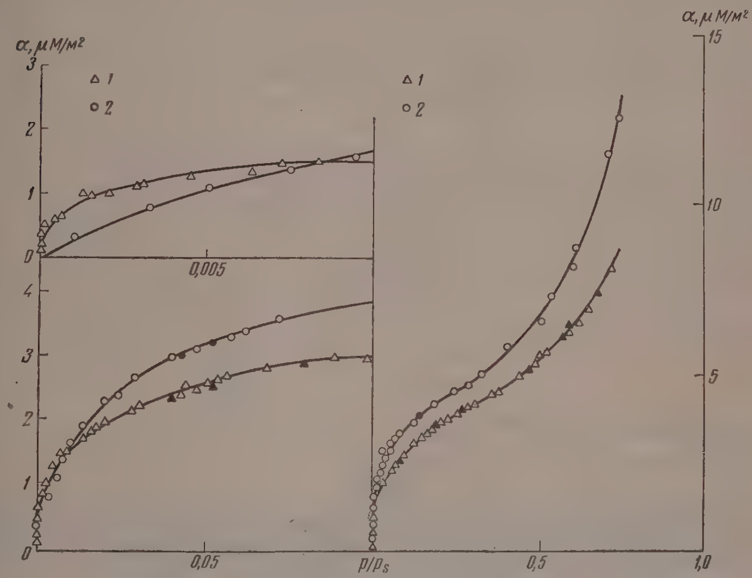
Фиг. 2. Абсолютные изотермы адсорбции паров метанола на термической саже, прогретой в вакууме при 800° (*1*) и при 1700° в токе H_2 (*2*)

Абсолютные изотермы адсорбции паров метанола для двух образцов ухтинской термической сажи: прогретого в вакууме при 800° и в токе водорода при 1700° приведены на фиг. 2. На термической саже, прогретой в вакууме при 800°, абсолютная изотерма адсорбции паров метанола, так же, как и на графитированном образце, вогнута в области малых p/p_s. Так же, как и в случае воды, несколько большую адсорбцию на неграфитированном образце по сравнению с графитированным следует объяснить геометрической неоднородностью поверхности термической сажи [43], так как окислов на ее поверхности по данным элементарного и ионнообменного анализа нет. В случае же канальных саж, как уже было отмечено нами [33], изотерма на образце, прогретом при 800° в вакууме и еще в значительной степени окисленном, выпукла в области малых p/p_s и вогнута на графитированном образце, не содержащем на своей поверхности кислород-углеродных комплексов. Крутой подъем изотермы на канальной неграфитирован-



Фиг. 3. Абсолютные изотермы адсорбции паров бензола на саже сферон-6, прогретой в вакууме при 950° (*1*) и в токе H_2 при 1700° (*2*) (наши данные) и (*3*) (по [24])

ной саже обязан наличию кислородных комплексов на поверхности, с которыми гидроксилы метанола образуют водородные связи, а также в некоторой степени усилению адсорбционного потенциала в микропорах поверхности частиц сажи. В случае же графитированной сажи оба эти фактора отсутствуют, и изотерма становится вогнутой в области малых p/p_s.

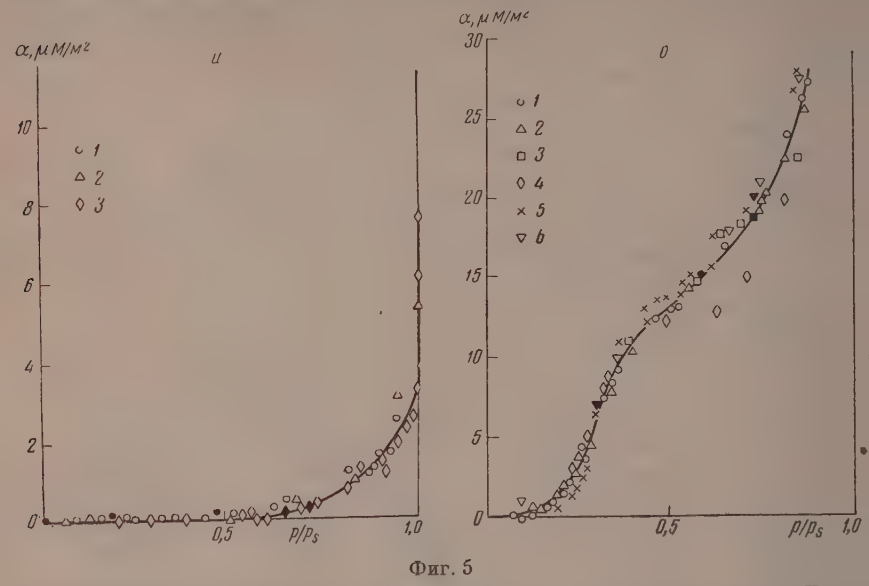


Фиг. 4. Абсолютные изотермы адсорбции паров бензола на канальной ухтинской саже, прогретой в вакууме при 800° (*1*) и при 1700° в токе H_2 (*2*)

Абсолютные изотермы адсорбции паров бензола показаны на фиг. 3 и 4 для сажи сферон-6 и канальной ухтинской в трех масштабах по оси относительных давлений. В области малых относительных давлений выше идут изотермы на исходных, окисленных образцах, затем они пересекаются: для сажи сферон-6 при p/p_s 0,0045, и степени заполнения $\theta = 0,25$, для ухтинской канальной сажи при p/p_s 0,008 и $\theta = 0,385$. Далее во всей области относительных давлений выше идут изотермы на графитированных образцах. Повышенную адсорбцию паров бензола на окисленной саже при малых степенях заполнения можно объяснить, как и в случае адсорбции азота [18], шероховатостью поверхности исходной сажи. Наличие кислых окислов может привести также к дополнительным взаимодействиям с молекулами бензола [44].

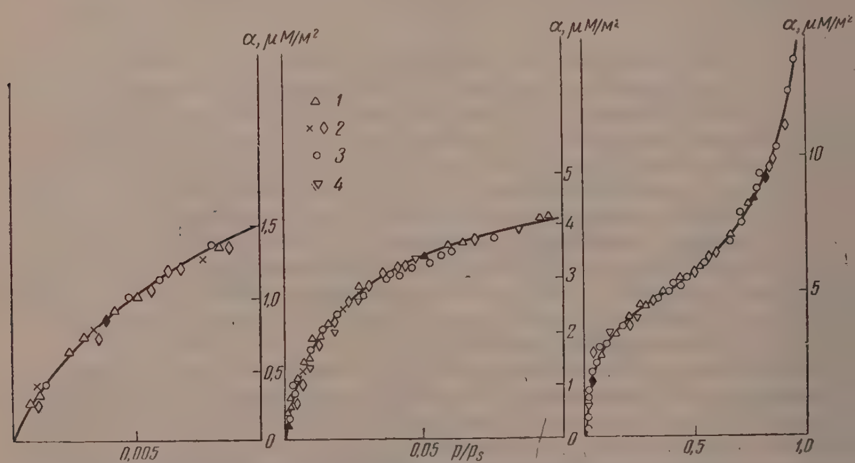
Пониженную величину адсорбции на исходных канальных сажах при больших p/p_s по сравнению с графитированными также можно объяснить тем, что шероховатые места поверхности уже заполнены, и поверхность адсорбционной пленки, на которой происходит адсорбция в полимолекулярной области, оказывается меньше, чем при заполнении первых слоев, а также объяснить тем, что геометрическая и химическая неоднородность поверхности препятствуют более компактному расположению молекул бензола на поверхности исходной сажи, уменьшая тем самым энергию адсорбции. Поэтому изотерма адсорбции паров бензола на единицу поверхности в этой области оказывается сдвинутой в сторону бо́льших p/p_s по сравнению с графитированным образцом. Кроме того, величины удельных поверхностей, определенные из изотерм адсорбции паров азота, благодаря усилению адсорбционного потенциала в узких порах поверхности канальных неграфитированных саж, так же как и в случае актив-

ных углей, по-видимому, не являются истинными [18]. Таким образом, для разных окисленных саж абсолютные изотермы адсорбции расходятся, так как их поверхности неоднородны и притом в различной степени.



Фиг. 5

а — абсолютные изотермы адсорбции паров воды на сажах, прогретых при 1700° в токе H_2: сферон-6 (*1*), канальной ухтинской (*2*), термической Р-33 (*3*); *б* — абсолютные изотермы адсорбции паров метанола на сажах, прогретых при 1700° в токе H_2: сферон-6 (*1*), канальной ухтинской (*2*), термической ухтинской (*3*), на саже графон по [36] (*4*) и по [37] (*5*) и на графите по [36] (*6*)



Фиг. 6. Абсолютные изотермы адсорбции паров бензола на сажах, прогретых при 1700° в токе H_2: сферон-6 (*1*) (по нашим данным) и (*2*) (по [24]), канальной ухтинской (*3*) и графон (*4*) (по [45])

Представляло интерес сопоставить абсолютные изотермы на графитированных сажах различного происхождения, обладающих сравнительно однородной поверхностью [18, 23—25]. На фиг. 5,*а* приведено сопоставление абсолютных изотерм адсорбции паров воды на графитированных при 1700° в токе водорода сажах: сферон-6, ухтинской канальной, терми-

ческой Р-33. Для всех саж в пределах точности измерений опытные точки ложатся на одну абсолютную изотерму. На фиг. 5, *б* сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции паров метанола на сажах сферон-6, ухтинской канальной, ухтинской термической, обработанных при 1700° в токе водорода, а также на саже графон по данным [36] и [37] и на графите по данным [35]. Все эти изотермы довольно хорошо совпадают между собой, за исключением изотермы на саже графон [36], которая идет в полимолекулярной области несколько ниже. Совпадают также и абсолютные изотермы адсорбции паров бензола, приведенные на фиг. 6 на двух канальных графитированных сажах, исследованных нами, а также на саже сферон-6, обработанной в токе водорода при 1700° [24], и на саже графон — по данным [45].

Совпадение абсолютных изотерм на графитированных сажах при 1700° в токе водорода указывает на то, что при такой обработке свойства поверхности сажи становятся близкими независимо от их происхождения. Таким образом, эти изотермы особенно удобны для теоретического анализа, который будет сделан нами в следующем сообщении. Некоторые результаты такого анализа для адсорбции паров бензола приведены в [24], а для адсорбции паров воды — в [34].

Авторы выражают благодарность М. М. Дубинину за обсуждение этой работы и ее поддержку.

ВЫВОДЫ

1. Определены и сопоставлены изотермы адсорбции паров воды, метанола и бензола на ряде саж, подвергнутых различной термической обработке. С повышением температуры обработки количество кислорода, способного к обмену с NaOH в водном растворе, на поверхности саж уменьшается, и происходит уменьшение шероховатости поверхности саж. Поверхность саж после обработки при 1700° в водороде становится гораздо более однородной.

2. Адсорбция паров воды при графитировании резко снижается, главным образом за счет удаления поверхностных окислов. Для образцов саж, графитированных при 1700° в токе водорода, даже в области больших относительных давлений адсорбция паров воды весьма мала.

3. Адсорбция паров метанола при графитировании саж в области низких относительных давлений резко падает за счет разрушения поверхностных окислов. Уменьшение шероховатости поверхности в этом случае играет подчиненную роль.

4. Адсорбция паров бензола при графитировании сажи с уменьшением шероховатости поверхности и ее покрытия химическими соединениями в области малых заполнений уменьшается.

5. Свойства поверхностей саж различного происхождения после графитирования при 1700° в токе водорода весьма близки.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
11.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. B. E. Warren, J. Chem. Phys. 2, 551 (1934); J. Biscoe, B. E. Warren, J. Appl. Phys. 13, 364 (1942).
2. G. L. Clark, A. C. Eckert, B. L. Burton, Industr. and Engng. Chem. 41, 201 (1949).
3. W. D. Schaeffer, W. R. Smith, M. H. Polley, Industr. and Engng. Chem. 45, 1721 (1953).
4. M. H. Polley, W. D. Schaeffer, W. R. Smith, J. Phys. Chem. 57, 469 (1953).
5. R. A. Beebe, J. Biscoe, W. R. Smith, C. B. Wendell, J. Amer. Chem. Soc. 69, 95 (1947).
6. R. B. Anderson, P. H. Emmett, J. Appl. Phys. 19, 367 (1948).
7. D. S. Villars, J. Amer. Chem. Soc. 69, 214 (1947); 70, 3655 (1948).

8. R. S. Stearns, B. L. Johnson, Industr. and Engng. Chem. 43, 146 (1953).
9. G. Kraus, J. Phys. Chem. 59, 343 (1955).
10. Н. А. Шилов, Е. Г. Шатунская и К. В. Чмутов, Z. Phys. Chem. A 148, 233 (1930); A. 149, 211 (1930); A. 150, 31 (1930).
11. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии 13, 151 (1939); Изв АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 594; Е. Д. Заверина и М. М. Дубинин, Ж физ. химии 21, 1373 (1947).
12. М. М. Дубинин, Поверхностные химические соединения и их роль в явления адсорбции, Изд. МГУ, 1957, стр. 9.
13. C. Pierce, R. N. Smith, J. Phys. Chem. 58, 298 (1954).
14. R. N. Smith, J. Duffield, R. Pierotti, Y. Mooi, J. Phys. Chem. 60, 459 (1956).
15. S. Ross, W. W. Pultz, J. Coll. Sci. 13, 397 (1958).
16. R. A. Beebe, R. M. Dell, J. Phys. Chem. 59, 746 (1955).
17. G. D. Halsey, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2693 (1951); 74, 1082 (1952).
18. А. В. Киселев и Е. В. Храпова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 389
19. R. A. Beebe, D. M. Young, J. Phys. Chem. 58, 95 (1954).
20. C. H. Amberg, W. B. Spenser, R. A. Beebe, Canad. J. Chem. 33, 305 (1955).
21. R. A. Beebe, M. H. Polley, W. R. Smith, C. B. Wendell, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2294 (1947).
22. J. W. Ross, R. J. Good, J. Phys. Chem. 60, 1167 (1956).
23. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Ж. физ. химии 30, 2106 (1956).
24. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1304; 1957, 1021; 1959, 787.
25. Н. Н. Авгуль, Поверхностные химические соединения и их роль в явления адсорбции, Изд. МГУ, 1957, стр. 34.
26. P. H. Emmett, R. B. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1492 (1945).
27. C. Pierce, R. N. Smith, J. Phys. Coll. Chem. 54, 795 (1950).
28. C. Pierce, R. N. Smith, J. W. Willey, H. Cordes, J. Amer. Chem. Soc 73, 4551 (1951).
29. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и А. В. Киселев, Докл. АН СССР 86 95 (1952).
30. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР 92, 105 (1953).
31. B. Millard, E. G. Gaswell, E. E. Leger, D. R. Mills, J. Phys. Chem 59, 976 (1955).
32. G. J. Young, J. J. Chessick, F. H. Healey, A. C. Zettlemoyer J. Phys. Chem. 58, 313 (1954).
33. А. В. Киселев и Н. В. Ковалева, Ж. физ. химии 30, 2775 (1956).
34. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, В. А. Синицин, и Е. В. Храпова Коллоидный журнал 20, 444 (1958).
35. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова Докл. АН СССР 92, 1185 (1953).
36. C. Pierce, R. N. Smith, J. Phys. Coll. Chem. 54, 374 (1950).
37. B. Millard, R. A. Beebe, J. Cynarsky, J. Phys. Chem. 58, 468 (1954)
38. П. А. Тесснер и М. М. Полякова, Докл. АН СССР 93, 855 (1953).
39. R. B. Anderson, P. H. Emmett, J. Phys. Chem. 56, 756 (1952).
40. R. M. Dell, R. A. Beebe, J. Phys. Chem. 59, 754 (1955).
41. В. П. Древинг, А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков, Докл. АН ССС 86, 95 (1952).
42. H. L. M. C. Dermot, L. C. Arnell, J. Phys. Chem. 58, 492 (1954).
43. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Г. Г. Муттик, Ж. физ. химии 31, 1111 (1957).
44. А. В. Киселев, Докл. АН СССР 106, 1046 (1956).
45. N. Smith, C. Pierce, H. Cordes, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5595 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

А. А. БАЛАНДИН, М. Л. ХИДЕКЕЛЬ и В. В. ПАТРИКЕЕВ

АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИЗ

СООБЩЕНИЕ 2. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ, ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ

В предыдущем сообщении по адсорбции и гидрированию малеиновой и фумаровой кислот и их смеси на скелетном никелевом катализаторе [1] было показано, что в то время как в смеси величина адсорбции фумаровой кислоты больше, чем малеиновой, а гидрогенизация проходит с большей скоростью для малеиновой кислоты, для индивидуальных кислот величина адсорбции и скорость гидрирования больше для малеиновой кислоты. Эти результаты говорят о сложности взаимоотношений на поверхности катализатора и о влиянии ряда факторов (теплоты растворения, неоднородность поверхности) на процессы гидрирования и адсорбции.

Целью исследования, результаты которого излагаются, было дальнейшее выяснение адсорбционных и кинетических взаимоотношений малеиновой и фумаровой кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в условиях, аналогичных описанным ранее [1], с той лишь разницей, что на прибор была напаяна рубашка для термостатирования. Нами впервые был применен потенциометрический метод [2] для изучения реакции гидрирования в циркуляционной системе. Платиновая пластинка, играющая роль электрода, и насыщенный каломелевый полуэлемент сравнения вводились через крышку прибора в «кипящий» слой, что представляет некоторые преимущества. Методика приготовления катализаторов была такой же, как и ранее.

Для выяснения прочности связи кислот с поверхностью были поставлены опыты, которые проводились следующим образом: к адсорбированной кислоте (например малеиновой) добавлялся раствор другой кислоты (фумаровой) и анализировалось содержание обеих кислот в растворе полярографическим методом [3]. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Несмотря на то, что на абсолютной величине этих результатов мог сказаться ряд факторов, следует считать, что относительные значения правильно характеризуют картину. Рассмотрение результатов показывает, что часть адсорбированной кислоты никогда не вытесняется другой кислотой; видимо, при адсорбции кислоты занимают некоторые участки поверхности, специфические для каждой из них (в данной смеси), часть же поверхности способна адсорбировать как малеиновую, так и фумаровую кислоту.

Далее была поставлена следующая серия опытов: был взят ряд катализаторов, приготовленных по одной методике из разных и из одних и тех же сплавов, и на этих катализаторах были определены величины адсорбции кислот из смеси и скорости их каталитического превращения, причем на стадии гидрирования, соответствующей превращению 50% кислот, реакция останавливалась и полярографическим методом определялось содержание непрореагировавших кислот, что давало возможность судить о распределении поглощенного водорода между ними.

Таблица 1

Результаты опытов по вытеснению

Образец катализатора	Исходное количество кислоты в г		Величина адсорбции кислоты в %		Исходное количество кислоты, добавленной для вытеснения в г		Количество вытесненной кислоты в %		Величина адсорбции кислоты, добавленной для вытеснения в %	
	малеиновой $a_0^{(м)}$	фумаровой $a_0^{(ф)}$	малеиновой $\frac{a_1^{(м)}}{a_0^{(м)}}\cdot 100$	фумаровой $\frac{a_1^{(ф)}}{a_0^{(ф)}}\cdot 100$	малеиновой $a_0'^{(м)}$	фумаровой $a_0'^{(ф)}$	малеиновой $\frac{a_2^{(м)}}{a_1^{(м)}}\cdot 100$	фумаровой $\frac{a_2^{(ф)}}{a_1^{(ф)}}\cdot 100$	малеиновой $\frac{a_1'^{(м)}}{a_0'^{(м)}}\cdot 100$	фумаровой $\frac{a_1'^{(ф)}}{a_0'^{(ф)}}\cdot 100$
1	0,3023	0,3023	13,0	11,6	0,3020	0,3023	73,1	73,4	9,7	5,9
2	0,3027	0,3023	18,3	17,4	0,3027	0,3023	51,2	47,0	9,0	11,7

Характеристики применявшихся катализаторов видны из табл. 2. Содержание никеля в образцах определялось осаждением диметилглиоксимом [4]. Поверхности катализаторов определялись по адсорбции пальмитиновой кислоты [5], причем в отличие от описанного в литературе метода определение адсорбции проводилось в нашем приборе в условиях, максимально близких к условиям каталитического гидрирования.

Таблица 2

Характеристика применявшихся катализаторов

Серии катализаторов	Состав исходного сплава в %		Степень выщелачивания (содержание Ni в катализаторе в %)	Удельная поверхность в $м^2/г$
	Ni	Al		
1	52,1	47,9	96,1	42,7
2	52,1	47,9	99,0	39,9
3	56,3	43,7	96,8	41,1
4	56,3	43,7	97,3	40,8
5	53,0	47,0	97,6	41,0
6	69,5	30,5	99,3	38,3
7				21,0

В табл. 3 помещены результаты опытов по адсорбции и гидрированию смеси малеиновой и фумаровой кислот, а также «объемные», «удельные» и «действительные» скорости, вычисленные, как это описывалось нами ранее [1], и обозначенные в табл. 3 соответственно $v_{об}^{(кислота)}$, $v_{s}^{(кислота)}$, $v_{s\ кислота}^{(кислота)}$. Под «удельной» скоростью мы понимаем скорость, отнесенную к единице поверхности катализатора, под «действительной» скоростью — скорость, отнесенную к единице поверхности, фактически занятой гидрируемым веществом.

Из табл. 3 и фиг. 1 видно, что с увеличением доли адсорбированной малеиновой кислоты на поверхности увеличивается и количество водорода, пошедшее на ее насыщение, однако это не связано с активностью каталитической поверхности. Эта установленная зависимость указывает на непосредственную связь между величиной адсорбции и кинетикой каталитической реакции гидрирования. Однако эта связь заключается не в том, что чем больше общая адсорбция вещества на катализаторе,

Таблица 3

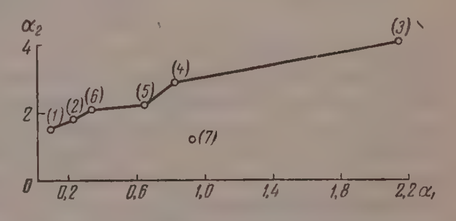
Результаты опытов по адсорбции и гидрированию смеси кислот

Катализаторы	$\alpha_0 = \frac{a_0^{(м)}}{a_0^{(ф)}}$	$\alpha_1 = \frac{a_1^{(м)}}{a_1^{(ф)}}$	$\alpha_2 = \frac{a_2^{(м)}}{a_2^{(ф)}}$	$v_{об}^{(м)} \cdot 10^5$ в г/мл·сек	$v_s^{(м)} \cdot 10^5$ в г/мл·сек	$v_s^{(м)} \cdot 10^5$ в г/м²·сек	$v_s^{(ф)} \cdot 10^5$ в г/м²·сек	$v_{sм}^{(м)} \cdot 10^5$ в г/м²·сек	$v_{sф}^{(ф)} \cdot 10^5$ в г/м²·сек
1	0,987	0,0693	1,58						
2	1,11	0,207	1,86	2,4	1,3	1,2	0,7	0,8	1,0
3	0,987	2,13	4,05	1,9	0,5	1,0	0,2	1,4	0,7
4	1,03	0,801	2,89	3,4	1,2	1,6	0,6	3,7	0,1
5	1,03	0,634	2,40						
6	1,03	0,315	2,26	2,8	1,2	1,4	0,7	6,0	0,8

тем больше и скорость реакции, а в том, видимо, что кислота занимает специфическую поверхность с активными центрами на ней, — чем больше эта поверхность, тем в большей степени насыщение водородом идет в сторону малеиновой кислоты.

Это положение непосредственно не затрагивает вопроса об активности каталитической поверхности или центров на ней. Интересно, что из данных опыта на катализаторе 3 следует, что большая поверхностная концентрация малеиновой кислоты (видимо, вследствие сильных сил связи с поверхностью) ведет к тому, что насыщение водородом малеиновой кислоты становится не столь подавляющим по сравнению с фумаровой кислотой, как в других случаях.

Расчеты действительной скорости показывают, что активности каталитической поверхности для одного компонента могут отличаться от активности каталитической поверхности для другого компонента, хотя отличия в средних значениях активностей не настолько сильны, чтобы качественно изменить зависимость между α_1 и α_2. Лишь при сильном изменении природы активных центров возможно изменить эту зависимость. Действительно, результаты опытов, проведенных на скелетном кобальтовом катализаторе (в табл. 3 и на фиг. 1 помещены под номером 7), показывают отклонение от этой зависимости, хотя на этом катализаторе качественно процесс идет также: в смеси адсорбируется больше фумаровой кислоты, гидрируется быстрее малеиновая кислота.



Фиг. 1. Зависимость между α_1 и α_2 для различных образцов катализатора:

α_1 — отношение адсорбированных количеств малеиновой и фумаровой кислот; α_2 — отношение прогидрированных количеств малеиновой и фумаровой кислот

Отметим, что степень заполнения поверхности, фактически представленная величиной α_1, по-видимому, непосредственно связана с величиной адсорбционного коэффициента b в теории кинетики каталитической гидрогенизации одного из авторов [6]

Интересно также отметить, что из расчетов следует, что неверно определять активность катализатора по объемной скорости и необходимо пользоваться действительными скоростями. Так, если считать по объемной скорости гидрирования малеиновой кислоты, то катализатор 4 активнее, чем катализатор 2, однако значения действительных скоростей дают обратную картину.

Из рассмотрения данных табл. 3 также следует, что наиболее правильной и более полно отражающей характер реакции является «действительная» скорость; особенно необходимо применять величину этой скорости

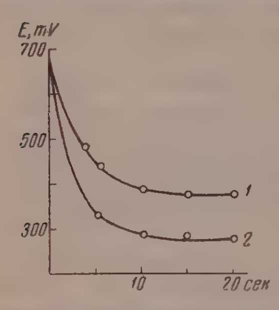
Таблица 4

Результаты опытов с отравленным катализатором

Катализатор	Добавка	Исходное количество добавки в г	$a_0^{(м)}$	$a_0^{(ф)}$	$\frac{a_1^{(м)}}{a_0^{(м)}}\cdot 100$	$\frac{a_1^{(ф)}}{a_0^{(ф)}}\cdot 100$	Период полупревращения (в относительных единицах)
1	—	—	0,2994	0,3014	12,1	17,3	1
1	Тиомочевина	0,0431	0,3016	0,3025	10,3	16,7	0,8
1	Тиофен	0,0435	0,3029	0,3018	~0	10,3	0

при изучении реакции в смесях или в случае, когда нельзя пренебречь вытесняющим действием продуктов реакции.

Далее, для более полного выяснения вопроса нами были проведены опыты с отравлением катализатора и измерением величины адсорбции и скорости реакции в смеси кислот на отравленном катализаторе (табл. 4). Рассмотрение табл. 4 показывает, что добавление тиомочевины слабо сказывается на величинах адсорбции и скорости реакции, тиофен же полностью прекращает реакцию гидрирования, снижает величину адсорбции фумаровой кислоты и почти полностью препятствует адсорбции малеиновой кислоты. Последний факт интересен тем, что он, на наш взгляд, подтверждает правильность предложенной ранее [1] схемы о двух видах адсорбции и указывает на то, что большая часть малеиновой кислоты адсорбируется двойной связью.



Фиг. 2. Установление адсорбционного равновесия: 1 — фумаровая кислота, 2 — малеиновая кислота

Результаты проведенных адсорбционных измерений интересно сопоставить с данными, которые были получены при применении потенциометрического метода. Мы решили проследить за скоростью установления адсорбционного равновесия по изменению потенциала катализатора и сравнить полученные таким образом результаты с аналитическими данными. Из фиг. 2 видно, что основное понижение потенциала, связанное с адсорбцией веществ на катализаторе, происходит в первые секунды после введения вещества на катализатор. Если же судить по аналитическим данным [1], то уже после 10 сек. «экспозиции» кислоты над катализатором величина адсорбции не изменяется. Таким образом, для достижения адсорбционного равновесия можно брать время экспозиции равным 10—20 сек.

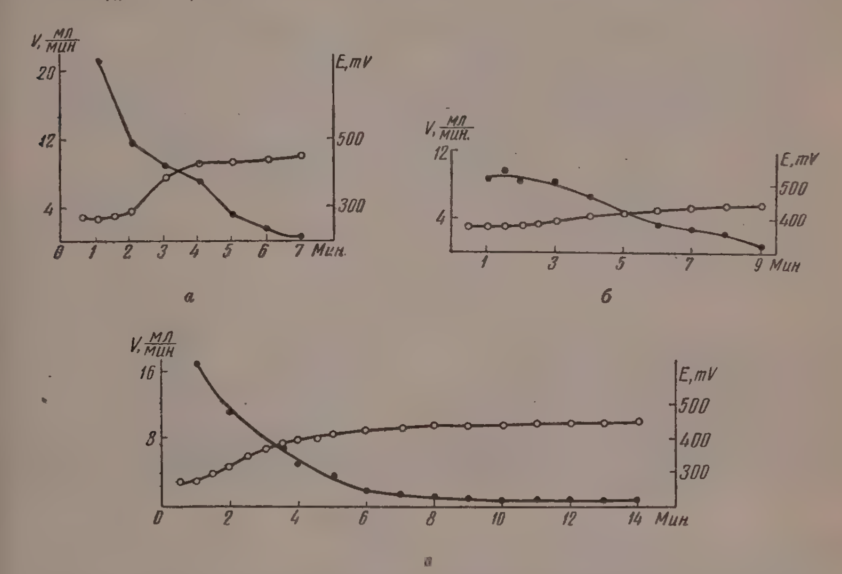
Таблица 5

Величины адсорбции и потенциала катализатора

Кислота	a_0 в г	$\frac{a_1}{a_0}\cdot 100$ (%)	Величина потенциала катализатора E в mV
Малеиновая	0,3023	13,0	280
Фумаровая	0,3023	11,6	380
Янтарная	0,3007	4,8	450

На фиг. 3 представлены кинетические кривые по поглощенному водороду и потенциальные кривые для случаев гидрирования малеиновой кислоты (*а*), фумаровой кислоты (*б*) и их смеси (*в*). Видно, что малеиновая кислота гидрируется при более низком потенциале, чем фумаровая. Такой же результат получили Сокольский и Друзь, проводя реакцию в щелочно-спиртовой среде [2]. В наших опытах гидрирование заканчивалось при достижении потенциала 450 mV, тогда как в указанной работе в конце реакции достигался обратимый водородный потенциал. На наш взгляд, это различие объясняется тем, что в наших опытах продуктом гидрирования являлась янтарная кислота, адсорбирующаяся своими кислотными

группами, тогда как в опытах Сокольского и Друзя продуктом реакции был янтарно-кислый натрий. Действительно, добавление янтарной кислоты смещает потенциал катализатора до 450 mV. Если же после опыта с гидрированием на катализатор с адсорбированной на нем янтарной кислотой ввести новую порцию растворителя, то вследствие десорбции янтарной кислоты потенциал катализатора увеличивается до значения 522 mV (фиг. 4).



Фиг. 3. Кинетические и потенциальные кривые гидрирования малеиновой (*а*) и фумаровой (*б*) кислот и их смеси (*в*)

В табл. 5 представлены сравнительные данные по величинам адсорбции и падения потенциала от обратимого водородного. Из табл. 5 видно, что имеется качественный параллелизм между величиной падения потенциала и величиной адсорбции. Эти результаты подтверждают справедливость косвенного суждения об адсорбции гидрируемого вещества при помощи потенциометрического метода.

Фиг. 4. Десорбция янтарной кислоты

Интересно было выяснить, как влияет добавка яда на сдвиг потенциала. Оказалось, что в то время, как в смеси кислот в составе 0,1510 *г* малеиновой кислоты и 0,1510 *г* фумаровой кислоты потенциал падает до 270 mV, добавка в гидрируемую смесь тиофена в количестве 0,0435 *г* сдвигает потенциал до 260 mV, т. е. дополнительно потенциал смещается лишь на 10 mV. Этот факт указывает, видимо, на то, что адсорбция тиофена в основном происходит на местах, которые занимали вытесненные им кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Изучена гидрогенизация малеиновой и фумаровой кислот в циркуляционной системе с применением потенциометрического метода.

2. Наряду с участками поверхности катализаторов, адсорбирующими обе кислоты, есть участки, адсорбирующие только фумаровую или только малеиновую кислоты из данной смеси.

3. Глубина реакции гидрирования для данного компонента зависит от доли занимаемой им поверхности.

4. При гидрировании в смесях необходимо пользоваться действительной скоростью реакции, особенно в случаях, когда нет преимущественной адсорбции одного компонента.

5. Добавление тиофена к смеси кислот уменьшает до нуля гидрогенизацию их и адсорбцию малеиновой кислоты, снижает адсорбцию фумаровой кислоты, незначительно понижает потенциал катализатора по сравнению с падением потенциала в смеси кислот.

6. Между величинами адсорбции и падения потенциала имеется качественный параллелизм.

7. Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе и касающиеся адсорбционных и кинетических взаимоотношений, находятся в согласии с положениями теории гидрогенизации Баландина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.VIII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Патрикеев, А. А. Баландин и М. Л. Хидекель, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 411.
2. Д. В. Сокольский и В. А. Друзь, Ж. физ. химии 26, 364 (1952).
3. B. Warshowsky, Ph. J. Elving, J. Mandel, Analyt. Chem. 19, 161 (1947).
4. Сб. «Анализы алюминия и его сплавов», Металлургиздат, М., 1947.
5. H. A. Smith, J. F. Fuzek, J. Amer. Chem. Soc. 68, 229 (1946).
6. А. А. Баландин, Ж. общ. химии 15, 608, 619, 770, 781 (1945); 16, 557 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 6

К. Е. КРУГЛЯКОВА и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КИНЕТИКА ИНИЦИИРОВАННОГО ХЛОРОМ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА В СОСУДАХ С НАСАДКОЙ ПРИ РАЗНЫХ S/V

Многие исследователи, занимаясь изучением цепных реакций окисления, сталкивались с сильной зависимостью этих реакций от состояния поверхности сосуда и от степени ее развития. Эта зависимость выявляется настолько отчетливо, что зачастую служит одним из признаков цепного механизма процесса. Семенов [1] приводит многочисленные примеры реакций окисления органических веществ (этилен, ацетилен, альдегид и др.), в которых введение насадки или уменьшение диаметра сосуда влечет за собой, как правило, существенное замедление процесса. В более поздних работах по окислению этана [2], метана [3], пропана [3], циклопропана [4], метилэтилкетона [5] и других также наблюдалось торможение реакции при уменьшении диаметра сосуда. Таким образом, в большинстве случаев роль поверхности сводилась к обрыву цепи, т. е. к гибели активных центров на стенке сосуда. Однако этим не ограничивается влияние поверхности на кинетику процесса.

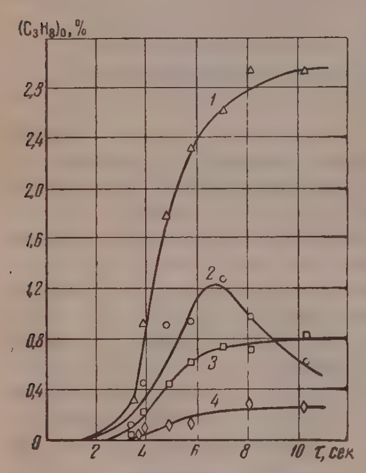
В работах Бурсиана и Сорокина [6], а также Полякова [7] указывалось на возможность зарождения активных центров на поверхности. Экспериментально такая возможность была доказана в работах Ковальского [8, 9], Маркевича [10], Полякова [11], а также Семенова [12]. Наконец Семеновым [13] был дан теоретический анализ возможности влияния поверхности на разветвление цепей. Экспериментальным подтверждением такой возможности могут служить исследования Ковальского, Садовникова и Чиркова [14] по окислению этана. Об участии поверхности в элементарных реакциях обрыва и разветвления цепи свидетельствуют также данные Преттра [15], который исследовал влияние размеров сосуда на скорость окисления пентана.

В последнее время вопрос о влиянии стенки на процессы обрыва, зарождения и разветвления цепей был разобран Воеводским [16]. Используя свои и литературные данные, он показал, что в цепных неразветвленных и вырожденно-разветвленных процессах наиболее вероятным является гетерогенное зарождение и разветвление цепей; им была вычислена на основании экспериментальных данных Маркевича скорость гетерогенного зарождения цепей в реакции $H_2 + Cl_2$ $W_0^{\text{гет}}$, которая хорошо согласуется с $W_0^{\text{гет}}$, оцененной Семеновым для случая распада алкилхлоридов. Экспериментальные данные Калиненко и Воеводского [17] по окислению пропана в присутствии брома привели их к выводу о том, что роль стенки в этом случае сводится к разветвлению цепи, причем разветвление происходит за счет реакции свободного радикала с адсорбированной на поверхности молекулой промежуточного продукта.

В настоящей работе, посвященной изучению реакции окисления пропана в сосудах с насадками при разных S/V, получены новые данные, указывающие на участие поверхности в процессах разветвления цепи. В работе использовались сосуды из обыкновенного (натриевого) стекла, заполненные насадкой в виде шариков разного диаметра (5; 3 и 1,7 *мм*) из стекла того же сорта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция окисления пропана при температуре 346° изучалась в сосуде из обыкновенного стекла объемом 190 *мл*, который последовательно заполнялся шариками диаметром 5;3 и 1,7 *мм*. Использовалась смесь $C_3H_8:O_2$ 1 : 1. Перед заполнением сосуда насадкой устанавливалась кинетика реакции в незаполненном сосуде. Полученные кинетические кривые представлены на фиг. 1. О зависимости реакции от рода поверхности говорит тот факт, что здесь мы имеем иное соотношение компонентов реакции, чем в сосуде из кварцевого стекла [18]. Соотношение CH_2O/CH_3CHO в точке, отвечающей 10 сек., равно 3,62. В сосудах же из кварцевого стекла мы получали в продуктах ацетальдегида всегда больше, чем формальдегида. Вся реакция заканчивается в течение 10 сек. Снять кинетические закономерности реакции в незаполненном сосуде с применением добавок хлора не удается, так как при этом происходит воспламенение смеси.



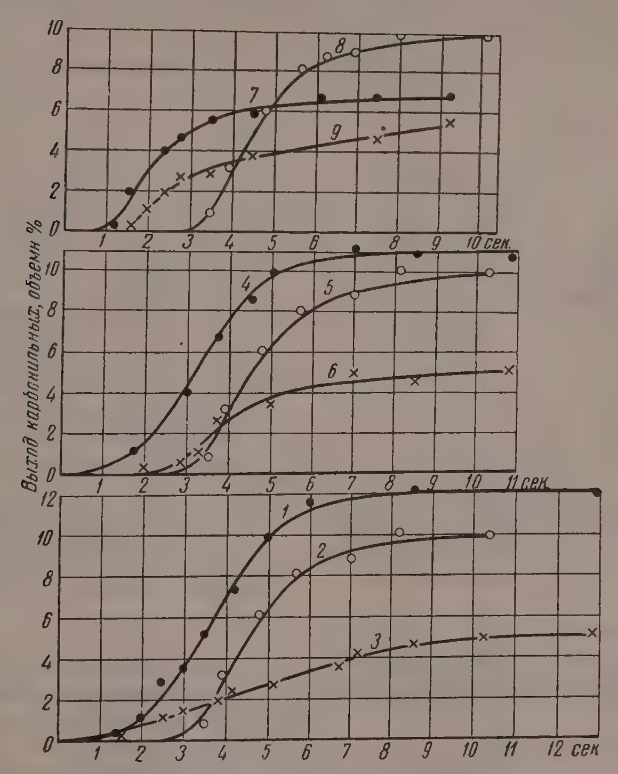
Фиг. 1. Кинетические кривые образования продуктов реакции окисления пропана при температуре 346° в незаполненном сосуде:

1 — формальдегида; *2* — перекиси; *3* — ацетальдегида; *4* — органических кислот

Последовательное внесение насадки в виде стеклянных шариков диаметром 5, 3 и 1,7 *мм* приводит так же, как и в случае кварцевого сосуда с насадкой, к практически полному исчезновению перекисей. Влияние насадки на кинетику образования суммарного количества альдегидов представлено на фиг. 2. Из фиг. 2 видно, что во всех случаях (диаметр 5; 3 и 1,7 *мм*) насадка приводит к ускорению процесса образования альдегидов в начале реакции и к снижению максимального выхода альдегидов. Наибольшее ускорение обеспечивается в случае использования насадки диаметром 1,7 *мм*. В этом случае уже за 3 сек. получается до 3% альдегидов, в то время как в незаполненном сосуде к этому моменту времени альдегиды еще отсутствуют. Такое действие насадки представляет определенный интерес, так как до сих пор в литературе отмечалось лишь замедляющее действие насадки. В то же время введение насадки в сосуд позволяет снимать кинетику реакции в присутствии хлора без воспламенения смеси. На фиг. 2 представлено влияние добавок хлора (*1*, *4*, *7*) на выход карбонильных соединений. Если насадка ускоряет процесс вначале и снижает максимальный выход, то применение добавок хлора (0,5%) обеспечивает и большую скорость и высокие выходы альдегидов (до 11%). Только в случае применения насадки диаметром 1,7 *мм* максимальный выход остается несколько ниже (6,5%) того, который мы имели в незаполненном сосуде (9%), но при этом обеспечивается большая скорость процесса в начальный период (*7*).

Влияние развития поверхности на кинетику образования ацетальдегида при проведении реакции в присутствии хлора показано на фиг. 3. Отчетливо видно, что в присутствии хлора эффект насадки не изменяется. Последовательное внесение насадки (диаметры 5; 3 и 1,7 *мм*) приводит к ускорению в начале процесса и к уменьшению максимального количества образующегося ацетальдегида. Раздельное влияние хлора на кинетику образования ацетальдегида и формальдегида приведено на фиг. 4, 5, 6. Видно, что во всех случаях (без хлора и с добавкой хлора) мы имеем дело с S-образными кинетическими кривыми.

Начальный участок кривой хорошо описывается уравнением Семенова $x \approx Ae^{\varphi t}$, что при доказанном отсутствии влияния на кинетику конечных продуктов реакции указывает на цепной разветвленный механизм процесса. Каждая из кинетических кривых, представленных на фиг. 4—6,



Фиг. 2. Влияние насадки при разных S/V на кинетику образования альдегидов при температуре 346° в незаполненном сосуде (*2*, *5*, *8*); в сосуде с $S/V = 13{,}3$ *см*$^{-1}$ (*3*— без хлора; *1* — с хлором); $S/V = 30$ *см*$^{-1}$ (*6* — без хлора; *4* — с хлором); $S/V = 50$ *см*$^{-1}$ (*9* — без хлора; *7* — с хлором)

хорошо описывается автокаталитическими уравнениями первого порядка

$$\frac{dx}{dt} = \varphi(x + x_0)(a - x)$$

с той лишь разницей, что в качестве меры глубины реакции принимается не начальная концентрация, а концентрация i-того продукта в конце реакции

$$\eta_i = \frac{x_i}{x_{i\infty}}; \quad \eta_{i_0} = \frac{x_{i_0}}{x_{i\infty}}; \quad \tau = \varphi x_{i\infty} t.$$

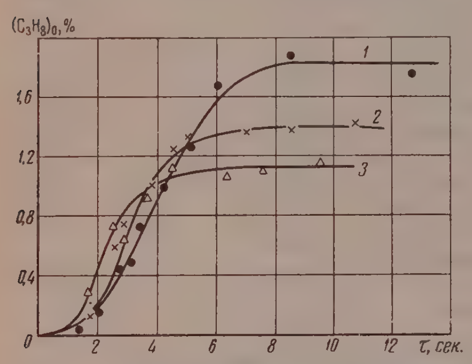
В интегральной форме это уравнение имеет вид

$$\eta_i = \eta_{i_0} \frac{e^{(1+\eta_{i_0})\tau} - 1}{1 + \eta_{i_0} e^{(1+\eta_{i_0})\tau}}.$$

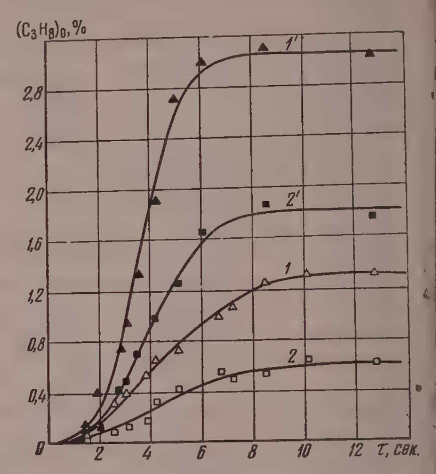
Все кинетические кривые, полученные на одной насадке без хлора и с добавкой хлора, хорошо совмещаются с одной из них простым изменением

ординаты. Такое преобразование кривых показано на фиг. 7 и 8. Здесь же даны полулогарифмические аноморфозы начальных периодов, полученных после преобразования кривых.

Линейный характер анаморфоз подтверждает правильность принятого нами закона автоускорения реакции. Преобразование кинетических кривых с добавками хлора и без него свидетельствует о том, что действие хлора в основном сосредоточено в начальные моменты развития реак-

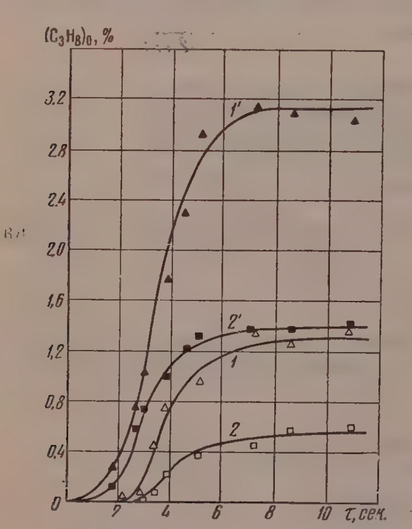


Фиг. 3. Влияние насадки на кинетику образования ацетальдегида при температуре 346° в сосуде с насадкой диаметром: *1* — 5 *мм*; *2* — 3 *мм*; *3* — 1,7 *мм*

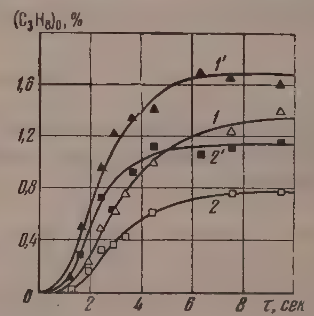


Фиг. 4. Кинетические кривые образования формальдегида (*1* — без хлора; *1'* — с хлором) и ацетальдегида (*2* — без хлора; *2'* — с хлором) в сосуде с насадкой диаметром 5 *мм* при температуре 346°

ции. Влияние насадки в нашем случае нельзя объяснить тем, что введение обуславливает лишь обрыв цепей, так как в этом случае мы имели бы дело лишь с уменьшением скорости образования продуктов. Наряду с этим при сравнении фактора автокаталитичности для крупной (диаметр 5 *мм*, которому соответствует значение $\varphi = 0{,}3$ сек$^{-1}$) и мелкой насадок (1,7 *мм*, которой соответствует значение $\varphi = 0{,}88$ сек$^{-1}$), мы



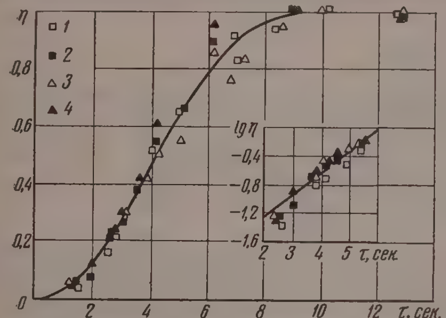
Фиг. 5. Кинетические кривые образования формальдегида (*1* — без хлора; *1'* — с хлором) и ацетальдегида (*2* — без хлора, *2'* — с хлором) в сосуде с насадкой диаметром 3 *мм*



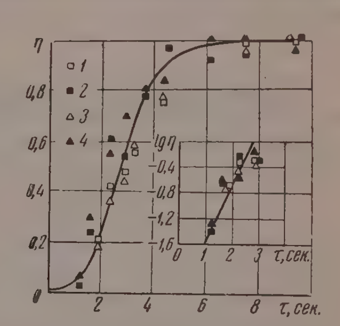
Фиг. 6. Кинетические кривые образования формальдегида (*1* — без хлора; *1'* — с хлором) и ацетальдегида (*2*— без хлора; *2'*— с хлором) в сосуде с насадкой диаметром 1,7 *мм*

находим увеличение φ с уменьшением насадки. Это позволяет сделать предположение о том, что насадка влияет на разветвление цепей. К аналогичному выводу пришли Калиненко и Воеводский [17] при исследовании окисления пропана в присутствии брома.

Как уже упоминалось, при проведении реакции в сосудах с насадкой мы во всех случаях не обнаруживали в продуктах реакции перекисей. Этот факт можно объяснить тем, что либо перекись разлагается на поверхности с большой скоростью, либо она вообще не успевает появиться, так



Фиг. 7. Преобразование кинетических кривых фиг. 4 в координатах $\eta\tau$. На этой же фигуре дана полулогарифмическая анаморфоза начального участка кинетической кривой: ацетальдегид — без хлора (*1*); с хлором (*2*); формальдегид — без хлора (*3*); с хлором (*4*)



Фиг. 8. Преобразование кинетических кривых фиг. 6 в координатах $\eta\tau$. На этой же фигуре дана полулогарифмическая анаморфоза начального участка кинетической кривой: ацетальдегид без хлора (*1*); с хлором (*2*); формальдегид — без хлора (*3*); с хлором (*4*)

как радикал RO_2 так же с большой скоростью дает на поверхности альдегиды, минуя стадию образования перекиси. Если RO_2 действительно легко распадается на поверхности, а RO_2H труднее, то, пропуская продукты реакции через заполненный насадкой сосуд, мы должны были бы получить перекись. Для выяснения этого вопроса мы провели две серии опытов. Одна серия проводилась следующим образом: к сосуду без насадки, в котором образовывалось до 5% перекиси при 346°, был припаян второй сосуд с насадкой в виде шариков диаметром 5 *мм*. Второй сосуд также мог обогреваться электропечью. Вторая серия опытов проводилась в одном и том же сосуде, но вторая половина его (к выходу газа из реактора) была заполнена насадкой. При проведении реакции в первом варианте методики без нагрева нижней печки удавалось в пробах получить до 2% перекисей, но по мере нагревания печи до температуры реакции 346° количество их падало до 0,5%. Во втором варианте методики получить перекисей больше чем 0,3% также не удавалось.

Результаты этих опытов позволяют сделать вывод, что перекиси (а не только радикалы RO_2) с большой скоростью разлагаются на горячей поверхности. Следовательно, полностью игнорировать возможность превращения молекулярных перекисей нельзя. Можно только предположить, что скорость разложения радикала RO_2 является еще большей, однако окончательное решение вопроса требует дальнейших экспериментов. Схематично брутто-схема процессов в сосуде с насадкой может быть представлена следующим образом:

$$RO_2 \begin{cases} \xrightarrow[\text{I}]{\text{Насадка}} \text{Продукты реакции} \\ \xrightarrow[\text{II}]{+RH} RO_2H \end{cases}$$

где (I) — основное направление реакций в сосудах с насадкой; (II) — второе направление реакции (отчетливо проявляется в незаполненных сосудах).

Быстрое превращение RO_2 в продукты реакции на насадке не дает возможности развиться в больших масштабах процессу образования перекисей. Кроме того, небольшие концентрации перекисей, которые все же образуются, успевают превратиться в продукты реакции на горячей поверхности. Поэтому в сосудах с насадкой перекиси практически не обнаруживаются.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика реакции окисления пропана в сосуде из обыкновенного стекла при последовательном заполнении его насадкой разного диаметра. Реакция проводилась как в отсутствие хлора, так и при добавке его в количестве 0,5%. Внесение в реакционный сосуд насадки приводит к тому, что перекисные соединения в продуктах реакции окисления пропана практически перестают обнаруживаться.

2. Показано, что увеличение отношения S/V введением более мелкой насадки обеспечивает увеличение скорости образования альдегидов в начале реакции, но уменьшает их конечный выход. Добавка хлора позволяет обеспечивать высокие выходы альдегидов при большой скорости их образования.

3. Отмечено увеличение значения фактора автокаталитичности с развитием поверхности, что указывает на участие поверхности в процессе разветвления цепи.

4. Молекулярная промежуточная перекись легко разлагается на горячей поверхности. Высказаны соображения по поводу того, что с еще большей скоростью на поверхности идет разложение перекисного радикала.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
23.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, М., 1934.
2. R. G. W. Norrish, F. R. S. and J. D. Reagh, Proc. Roy Soc. A. 176, 429 (1940).
3. R. G. W. Norrish, S. G. Foord, Proc. Roy. Soc. A. 157, 503 (1936).
4. W. N. Broatch, A. C. McEwan, C. F. H. Tipper, Frans. Faraday Soc. 50, 576 (1954).
5. J. Bardwell, S. C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A. 201, 26 (1950).
6. В. Бурсиан и В. Сорокин, Z. phys. Chem. 12, 247 (1931).
7. М. В. Поляков, Изв. Ин-та физ. химии АН УССР (1925); Ж. физ. химии 3, 201 (1932).
8. М. Л. Богоявленская и А. А. Ковальский, Ж. физ. химии 20, 1325 (1946).
9. А. А. Ковальский, Докторская диссертация, Ин-т хим. физики, М., 1946.
10. А. М. Маркевич, Ж. физ. химии 22, 941 (1948).
11. М. В. Поляков, Успехи химии 17, 359 (1948).
12. Н. Н. Семенов, Успехи химии 21, 641 (1952).
13. Н. Н. Семенов, Ж. физ. химии 17, 187 (1943).
14. А. А. Ковальский, П. Я. Садовников и Н. М. Чирков, Сб. работ лаборатории газовых взрывов, ЛИ ХФ, 1933.
15. M. Prettre, Copmt. rend. 12, 532 (1938).
16. В. В. Воеводский, Докторская диссертация, Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1954.
17. Р. А. Калиненко и В. В. Воеводский, Ж. физ. химии 30, 534 (1956).
18. К. Е. Круглякова и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 18.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

С. П. ЖДАНОВ

О СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В СВЯЗИ С ИХ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ

СООБЩЕНИЕ 3. СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

1. В предыдущем сообщении [1] было показано, что химическая устойчивость натриевоборосиликатных стекол, содержащих 60% SiO_2 и более, непосредственно связана только с пористостью образующегося на поверхности стекла выщелоченного слоя. Благодаря наличию этого слоя, скорость перехода в раствор растворимых компонентов стекла ограничивается скоростью переноса вещества через пористый слой, которая зависит от количества пор и главным образом от их размеров.

Сложный характер изменения химической устойчивости натриевоборосиликатных стекол в зависимости от состава и условий обработки находится в связи с тем, что пористая структура кремнеземистого остова, образующегося при выщелачивании, оказывается исключительно чувствительной к изменениям состава и структурным превращениям, происходящим в этих стеклах в области температур отжига и размягчения. Важно выяснить, от каких же структурных превращений в стеклах зависит пористая структура продуктов выщелачивания?

2. Когда говорят о структурных превращениях в силикатных стеклах, то сторонники различных точек зрения на строение стекла имеют при этом в виду разные процессы и явления. С точки зрения кристаллитного строения стекла, структурные превращения, происходящие в силикатных стеклах при их тепловой обработке, связаны с образованием кристаллитов, ростом их размеров и полиморфными превращениями кристаллических форм в кристаллитах [2—4]. Существенно отметить, что размеры кристаллитов, могущих существовать в стеклах по рентгеновским данным, не должны превышать 15—20 Å, и можно говорить лишь об очень малом росте их размеров при термической обработке стекол. Является очевидным, что строение пористого кремнеземистого остова, получающегося в результате перехода из стекла в раствор B_2O_3 и Na_2O, не может сколько-нибудь существенно зависеть от превращений в стеклах, связанных с наличием кристаллитов.

3. Если представлять борокремнеземные и натриевоборосиликатные стекла построенными в соответствии с концепцией беспорядочной сетки [5—8], то при таком их строении возможности структурных превращений в этих стеклах при тепловой обработке и изменениях состава должны быть весьма ограниченными; они заключаются в изменении распределения ионов модификаторов в пустотах сетки, стабилизации упаковки структурных элементов сетки и в возможном изменении координационного числа некоторых катионов сеткообразователей. Согласно Вейлю [6], изменение степени компактности сетки является основной причиной, определяющей зависимость свойств стекла, в том числе и химических, от его термической истории.

Если учитывать, как сильно, и в то же время закономерно, изменяется структура пористых стекол в зависимости от состава и условий термообработки, особенно в случае малощелочных натриевоборосиликатных стекол [9, 10], то вряд ли можно сомневаться в том, что эти изменения не могут быть объяснены уплотнением или разрыхлением сетки или изменением распределения катионов модификаторов в пустотах сетки. Наличие бора в составе исследуемых стекол делает возможными структурные превращения, обусловленные изменением его координационного числа. Возможно существование двух различных структурных состояний бора в стеклах, в одном из которых координационное число бора равно 3, а в другом 4 [11—13].

4. Следует обсудить, в какой связи с изменениями координационного числа бора может находиться структура пористых стекол, если придерживаться концепций беспорядочной сетки. Сторонники идеи беспорядочной сетки считают, что B_2O_3 и SiO_2 в стекле образуют общую пространственную сетку, структурными элементами которой вместе с тетраэдрами $\left[Si\left(\frac{O}{2}\right)_4\right]$ могут быть как треугольники $\left[B\left(\frac{O}{2}\right)_3\right]$, так и тетраэдры $\left[\bar{B}\left(\frac{O}{2}\right)_4\right]$. Существенно отметить, что, согласно этим представлениям, бор и кремний статистически равномерно распределены в сетке, так что в стекле не допускается образования каких-либо химически однородных групп или комплексов или наличие областей, в которых атомы кислорода были бы связаны только с атомами кремния или только с атомами бора [7—8]. Введение в стекло Na_2O приводит к изменению координационного числа бора, но не изменяет характера распределения борокислородных структурных единиц среди кремнекислородных в общей сетке.

Если допустить, что в стеклах систем SiO_2 — B_2O_3 и Na_2O — B_2O_3 — SiO_2 бор и кремний образуют общую непрерывную кремнеборокислородную сетку, то при взаимодействии их с кислотами, сопровождающемся переходом в раствор практически всего B_2O_3 и Na_2O, должно иметь место либо полное разрушение общей кремнеборокислородной сетки с последующей ассоциацией и полимеризацией кремнекислородных звеньев, либо сохранение очень «ажурного» кремнекислородного остова, пронизанного тончайшими каналами молекулярных размеров, образованными на месте разрушенных борокислородных звеньев общей сетки. Но тогда пористые стекла или должны быть полностью вторичными образованиями, продуктами полной перестройки структуры исходного стекла, и их структура не могла бы быть так чувствительна к составу стекла и условиям его термической обработки, или же в них не могли бы образовываться столь крупные поры и полости, как это имеет место в действительности. Очевидно, что структурные превращения, связанные с изменением координационного числа бора в боросиликатных стеклах, в рамках представлений о существовании в них общей кремнеборокислородной сетки также не могут объяснить наблюдающуюся зависимость структуры пористых стекол от состава и условий термической обработки исходного стекла.

5. В работах [14—17] высказывается точка зрения, согласно которой сложные изменения химической устойчивости натриевоборосиликатных стекол обусловлены химическими превращениями, происходящими в этих стеклах в области температур отжига и размягчения. С этой точки зрения, сущность химических превращений в стеклах заключается в перераспределении щелочного окисла между кислотными, переходе одних боратов и силикатов в другие, их диссоциации и т. д.

Известно, что SiO_2 и B_2O_3 не образуют химических соединений друг с другом. Так как B_2O_3 является окислом с более сильно выраженными кислотными свойствами, чем SiO_2, то можно ожидать, что Na_2O, введенная в стекло, будет в первую очередь связываться с борным ангидридом с образованием боратов. В пользу этого свидетельствуют бо́льшие величины теплот образования боратов по сравнению с силикатами (таблица).

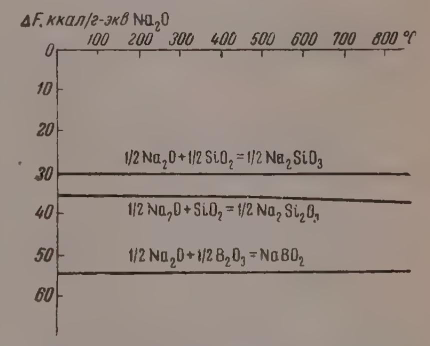
Таблица

Теплоты образования кристаллических боратов и силикатов из окислов в стандартных условиях, рассчитанные на грамм-эквивалент Na_2O*

	Бораты			Силикаты		
	$NaBO_2$	$Na_2B_4O_7$	Na_3BO_3	$Na_2Si_2O_5$	Na_2SiO_3	Na_4SiO_4
$-\Delta H \frac{ккал}{г\text{-}экв\ Na_2O}$	54,5	41,2	30,1	35,8	30,5	24,1

* Расчеты сделаны для кристаллического Na_2O и стеклообразных SiO_2 и B_2O_3.

Существующие данные по теплоемкостям и стандартным энтропиям боратов весьма ограниченны, поэтому не представлялось возможным сопоставить изменения свободной энергии реакций образования всех боратов и силикатов натрия при температурах, соответствующих области температур отжига и размягчения натриевоборосиликатных стекол, т. е. области возможных химических превращений в этих стеклах. В недавно опубликованной работе [18] приведены подробные данные по теплоемкостям и энтропиям $NaBO_2$ для широкого интервала температур. Эти материалы вместе с опубликованными данными для исходных окислов и силикатов [19—22] были использованы нами для расчета изменения свободной энергии реакций образования боратов и силикатов по уравнению Гиббса — Гельмгольца $\Delta F = \Delta H - T\,\Delta S$ в интервале температур от 0 до 827°.



Фиг. 1. Сопоставление свободных энергий образования из окислов метабората и силикатов натрия

На фиг. 1 графически представлены полученные результаты. Термодинамические расчеты в случае стекол связаны с некоторыми погрешностями, однако они не могут сколько-нибудь значительно отразиться на полученных результатах. Существенным является то, что во всем интервале температур образование метабората натрия связано с бо́льшим (на 20—25 *ккал/г-экв*) уменьшением свободной энергии, чем образование силикатов.

Так как энтропии соединений, образованных двумя окислами в твердом состоянии, обычно мало отличаются от суммы энтропий окислов, то член $-T\,\Delta S$ не может существенно повлиять на величину ΔF. Поэтому, судя по величине ΔH^0 для буры (см. таблицу), можно ожидать, что образование буры также будет связано с бо́льшим изменением свободной энергии, чем образование силикатов. Существенно, что кривые $\Delta F = f(T)$ не пересекаются в рассматриваемой области температур. Следует ожидать поэтому, что в области температур отжига и размягчения химические превращения в натриевоборосиликатных стеклах, заключающиеся в перераспределении окиси натрия между двумя кислотными окислами или в переходе одних соединений в другие, маловероятны, и что Na_2O в стекле должна связываться в первую очередь с B_2O_3.

В работе Молчановой [14] произведен расчет удельных рефракций стекла (70—23) по формуле Лоренц-Лорентца и из ионных и молекулярных рефракций компонентов стекла при учете возможности образования различных соединений между ними. Наилучшее соответствие в значениях, рассчитанных обоими методами, получено при допущении, что вся окись натрия связана с B_2O_3 в виде бората; наибольшие расхождения наблю-

дались, если при расчете исходить из предположения о наличии силикатов в стекле. Эти данные находятся в согласии со сделанными выше выводами.

Пафомова [15, 17] наблюдала изменение теплового эффекта реакции взаимодействия с HCl натриевоборосиликатных стекол одного и того же состава в зависимости от температуры закалки. Полученные результаты, по мнению автора, указывают на протекание химических превращений в этих стеклах при их термической обработке. Нам представляется, что эти эффекты не связаны с химическими превращениями, а в значительной степени обусловлены изменением величины удельной поверхности продуктов выщелачивания в зависимости от термической обработки и, как следствие этого, изменением удельной * теплоты гидратации и смачивания вновь образованной поверхности пористого стекла. Теплота гидратации и смачивания не принимается во внимание в работах [15, 17], тогда как при их учете наблюдаемые изменения теплового эффекта реакции стекла с HCl в пределах 8—18 *кал/г* в зависимости от условий обработки и состава стекла могут найти объяснение и без допущения химических превращений в стеклах. Известно, что удельная поверхность пористых стекол в зависимости от состава и термической обработки исходного стекла может изменяться в пределах от десятков до сотен квадратных метров на грамм [23, 24]. В случае стекол, исследованных в работе [17], удельные поверхности изменяются от 135 до 520 $м^2/г$. Теплота смачивания 1 $м^2$ гидратированной поверхности SiO_2 водой составляет 0,05—0,06 *кал* [25]. Следовательно, наблюдаемые изменения теплоты реакции стекла с HCl лежат в пределах возможных изменений удельных теплот смачивания поверхности пористых продуктов выщелачивания (385 × 0,055 = 21 *кал/г*).

6. Структура пористых стекол, получаемых из малощелочных натриевоборосиликатных стекол, как это следует из результатов адсорбционных исследований [1], оказывается настолько чувствительной к изменениям состава стекол и условий термической обработки, что ее связь со структурой исходного стекла является очевидной. Наличие такой связи может иметь место только в том случае, если при избирательной растворимости стекла не происходит полной перестройки его структуры и если скелет пористого стекла является остовом структуры, образованной кремнеземом $\left[\text{т. е. тетраэдрами } Si\left(\frac{O}{2}\right)_4\right]$ в исходном стекле, а поры представляют собой полости, получающиеся на месте тех областей в стекле, в которых преимущественно локализуются связи B—O—B, разрушающиеся кислотой. Такой механизм выщелачивания может иметь место лишь при субмикронеоднородном строении этих стекол, в соответствии с представлениями, высказывавшимися Гребенщиковым [26].

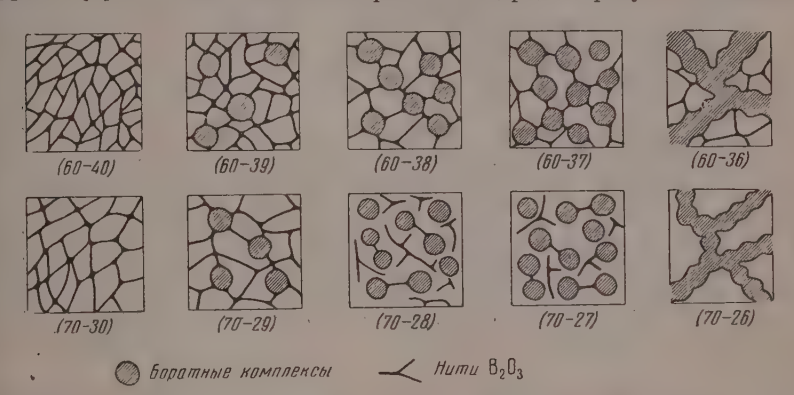
Если же допустить, что в этих стеклах существует общая кремнеборокислородная сетка, как это считает Белов [7, 8], то в этом случае обработка стекла кислотами должна приводить к получению продукта, скелет которого формируется в результате вторичных процессов полимеризации гидратированных кремнекислородных комплексов, являющихся осколками или звеньями общей кремнеборокислородной сетки исходного стекла. Естественно ожидать, что такой продукт ничем не будет отличаться от силикагеля, и его структура не может быть сколько-нибудь тесно связана со структурой исходного стекла. Такие силикагели получаются в результате обработки HCl некоторых боросиликатных минералов, в которых тетраэдры $\left[Si\left(\frac{O}{2}\right)_4\right]$ и $\left[\overline{B}\left(\frac{O}{2}\right)_4\right]$ образуют общую структуру, и из которых B_2O_3 может переходить в раствор, например в случае датолита $Ca_2B_2(SiO_4)_2(OH)_2$, содержащего 21% B_2O_3.

Исследования структуры пористых стекол, результаты которых приведены в работе [1], свидетельствуют о протекании характерных структурных превращений в малощелочных боросиликатных стеклах при измене-

* Т. е. отнесенной к одному грамму.

нии содержания Na_2O и условий тепловой обработки. Эти превращения хотя и находятся в связи с изменениями координации бора и химическим взаимодействием Na_2O и B_2O_3 в стекле, но они не ограничиваются только этими процессами, а заключаются в более глубоких изменениях всей структуры стекла в целом, в том числе и структуры кремнеземистого скелета.

7. В бесщелочных боросиликатных стеклах кремний и бор не образуют общей кремneборокислородной сетки, отвечающей представлениям Уоррена [5]. В этих стеклах борный ангидрид образует обособленную



Фиг. 2. Схема, иллюстрирующая образование боратных комплексов, рост их числа и изменение характера связей между ними при изменении содержания Na_2O в отожженных малощелочных боросиликатных стеклах

структуру из переплетающихся нитей или цепочек из агрегатов. Размеры агрегатов, как об этом можно заключить по размерам пор кремнеземистого остова, получающегося в результате перехода в раствор B_2O_3, не должны превышать 15—20 Å. Термическая обработка не влияет сколько-нибудь существенно на степень дисперсности этих агрегатов, так как размеры пор продуктов обработки HCl бесщелочных стекол не зависят от термической истории стекла. В результате введения в стекло небольших количеств Na_2O в кремнеземистом остове, получающемся после удаления из стекла B_2O_3 и Na_2O обработкой HCl, наблюдается образование широких полостей.

Количество широких полостей и их объем, как об этом можно заключить из изотерм адсорбции (фиг. 2 [1]), возрастают с увеличением содержания Na_2O в исходном стекле. Это указывает на то, что введение Na_2O в стекле $B_2O_3 — SiO_2$ приводит к образованию в стекле крупных боратных областей, в которых локализуются B_2O_3 и Na_2O, т. е. к ассоциации борокислородных структурных элементов в стекле, происходящей при участии Na_2O.

К представлениям об образовании в боросиликатных стеклах сложных борокислородных групп приходят авторы работ [28, 29]. Мюллер [13, 27] объясняет в связи с образованием и ассоциацией полярных борокислородных групп сложную концентрационную зависимость электропроводности борнощелочных стекол.

8. Одной из наиболее вероятных причин образования боратных комплексов в малощелочных натриевоборосиликатных стеклах может быть стремление к ассоциации полярных групп $\left[B^-\left(\frac{O}{2}\right)_4 Na^+\right]$, образующихся в этих стеклах [13, 27]. Однако благодаря отталкиванию отрицательно заряженных тетраэдров $\left[B^-\left(\frac{O}{2}\right)_4\right]$ маловероятно, чтобы в стекле имело место непосредственное сочленение борокислородных тетраэдров при помощи

общих вершин *. Образование боратных комплексов в этих стеклах происходит, по-видимому, не в результате ассоциации простых групп $\left[B^{-}\left(\frac{O}{2}\right)_4 Na^{+}\right]$, а в результате ассоциации более сложных борокислородных групп, в которых заряженные борокислородные элементы окружены нейтральными группами $\left[B\left(\frac{O}{2}\right)_3\right]$. Поэтому в составе боратных комплексов должно быть значительное количество избыточного B_2O_3, непосредственно не связанного с Na_2O. Действительно, объем полостей, образующихся в малощелочных натриевоборосиликатных стеклах после разрушения HCl структуры боратных областей, оказывается во много раз больше возможного объема известных боратов натрия, могущих образоваться в этих стеклах.

Если образование широких полостей в кремнеземистом остове приписывать боратным комплексам, а наличие тонких пор связывать со структурой, которую образует борный ангидрид в бесщелочных стеклах, то можно оценить объем, занимаемый боратными комплексами и свободным B_2O_3 в стекле, и состав боратных комплексов. Таким путем можно показать, что отношение $Na_2O : B_2O_3$ в боратных комплексах зависит от состава стекла и изменяется у исследованных малощелочных стекол в пределах приблизительно от $^1/_{10}$ до $^1/_6$. Следовательно, на одну полярную группу $\left[B^{-}\left(\frac{O}{2}\right)_4 Na^{+}\right]$ в комплексах приходится от 9 до 5 неполярных групп $\left[B\left(\frac{O}{2}\right)_3\right]$, количество последних возрастает с уменьшением содержания Na_2O в стекле.

Как можно заключить из размеров полостей в кремнеземистом остове, оцененных по адсорбционным данным, размеры боратных областей в закаленных стеклах составляют ~70—170 Å, в то время как у отожженных они достигают 150—500 Å и более [1]. Следовательно, выдерживание стекла при 550° способствует ассоциации полярных групп и приводит к дальнейшей дифференциации стекла по составу и усугублению его неоднородности. В результате этого прозрачные для видимого света закаленные стекла после их выдерживания при 550° начинают обнаруживать опалесценцию, интенсивность которой увеличивается с увеличением содержания окиси натрия в стекле и длительности нагревания.

9. При малом содержании Na_2O в стекле (1—2%) количество боратных комплексов невелико, и они связаны друг с другом не непосредственно, а при помощи элементов структуры, образуемой борным ангидридом в бесщелочных стеклах — тонких нитей из агрегатов B_2O_3. Это обстоятельство и является причиной получения характерных бутылкообразных пор в пористых стеклах: [60—39], [60—38], [60—37]$_{от.}$, [65—34], [65—33], [65—32]$_{от.}$, [70—29] **. При увеличении содержания Na_2O количество боратных комплексов возрастает и может оказаться, что они, контактируя друг с другом, образуют внутри кремнеземистого скелета обособленную структуру, пронизывающую этот скелет. В этом случае в пористом стекле наблюдается появление сквозных крупных пор, дающих узкую петлю гистерезиса, так как десорбция из них уже не затруднена наличием тонких перемычек (стекла [60—36], [65—31], [70—26]). Если содержание борного ангидрида в стекле настолько велико, что даже

---

* При наличии отталкивания борокислородных тетраэдров следует ожидать, что их свойства в стекле будут непостоянны и будут зависеть от взаимного их расположения и степени сближения. Возможно, что с этим, в известной мере, связаны отклонения от аддитивности свойств стекол, содержащих бор, в зависимости от состава.

** Квадратные скобки условно обозначают, что речь идет о пористом стекле, полученном из исходного стекла, состав которого приведен в скобках. В том случае, когда имеются в виду исходные стекла, их составы показаны в обычных круглых скобках. Буквенные обозначения за скобками от. и зак. соответствуют отожженным и закаленным стеклам.

при содержании Na_2O, равном 4%, B_2O_3 не может полностью войти в состав боратных комплексов, в стекле сохраняются остатки структуры, характерной для борного ангидрида в бесщелочных стеклах. В пористых стеклах это проявляется в сохранении, наряду с крупными порами, системы тонких пор, адсорбция и десорбция в которых протекают обратимо и о существовании которых можно заключить по значительным величинам поверхностей [стекла (60—36), (65—31), (70—26)$_{зак}$.]. В стекле (70—26)$_{от}$. весь B_2O_3 входит, очевидно, в состав боратных комплексов, поскольку в пористом стекле не обнаруживается тонких пор.

В стеклах (70—28) и (70—27), с 2 и 3% Na_2O, количество образовавшихся боратных комплексов еще недостаточно велико для формирования самостоятельной структуры, как это имеет место в стеклах, содержащих 4% Na_2O, а количество свободного B_2O_3, не входящего в комплексы, мало и недостаточно для обеспечения связи боратных комплексов при помощи нитей из агрегатов B_2O_3 в единую пространственную структуру, как в стеклах (60—38), (60—37)$_{от}$., (65—33). Поэтому в стеклах (70—28) и (70—27), особенно после выдерживания при 550°, образуются отдельные, изолированные боратные области, блокированные в массе SiO_2. Такое распределение боратных областей в стекле делает их не доступными для воды и HCl и обуславливает аномально высокую химическую устойчивость этих стекол [1]. В согласии с этими представлениями, в стекле (65—32)$_{от}$., содержащем на 5% больше B_2O_3, имеет место только частичная изоляция боратных областей, часть же их оказывается связанной нитями B_2O_3 и может растворяться при обработке HCl. При еще большем содержании B_2O_3, как в стекле (60—37)$_{от}$., лишь немногие боратные комплексы остаются изолированными, подавляющее же большинство их связано при помощи нитей B_2O_3. Но эти нити в данном случае оказываются весьма тонкими, что проявляется в эффекте ультрапористости.

С этой точки зрения, вполне логично появление ультрапор у стекол [70—29] и [65—33] и отсутствие их у стекол [65—34] и [60—39], содержащих большее количество свободного B_2O_3. На фиг. 2 представлена схема образования боратных комплексов. Эта схема относится к отожженным стеклам и составлена по результатам исследования строения пористых стекол. Нити, образуемые в стекле B_2O_3, зачернены, боратные комплексы заштрихованы. Соотношение диаметров нитей и комплексов на схеме не выдержано.

Таким образом, структурные изменения в натриевоборосиликатных стеклах при изменении содержания Na_2O в них и условий тепловой обработки не сводятся только к химическому взаимодействию Na_2O и B_2O_3, результатом которого является переход бора из тригональной в тетрагональную координацию и образование групп $\left[\bar{B}\left(\frac{O}{2}\right)_4\right]$. Наиболее существенные изменения в структуре стекла происходят в связи со стремлением к ассоциации полярных групп $\left[B^-\left(\frac{O}{2}\right)_4 Na^+\right]$ и с образованием крупных боратных комплексов, включающих также и неполярные структурные элементы $\left[B\left(\frac{O}{2}\right)_3\right]$. В результате укрупнения этих боратных комплексов при выдерживании стекла при температурах области опалесценции и роста их числа при увеличении содержания Na_2O происходит изменение характера распределения боратных комплексов в стекле и связей между ними, что сопровождается изменениями структуры кремнеземистого скелета. Так как перестройка кремнеземистого скелета стекла, т. е. перераспределение связей Si — O — Si, должна быть связана с большой энергией активации, то понятно, почему процесс ассоциации боратных комплексов, проявляющийся в появлении опалесценции, становится заметным только при сравнительно высоких температурах (550° и выше).

Развиваемые здесь представления о структурных превращениях в натриевоборосиликатных стеклах позволяют объяснить наблюдающиеся сложные зависимости от состава и условий тепловой обработки многих свойств этих стекол (химической устойчивости, теплоты растворения в HCl, явления опалесценции и др.), которые ранее не находили достаточно удовлетворительного объяснения.

В заключение автор выражает признательность Э. К. Келеру за просмотр рукописи и ее обсуждение.

ВЫВОДЫ

1. Изменения структуры пористых стекол, получающихся из малощелочных натриевоборосиликатных стекол, находятся в непосредственной связи с изменениями структуры исходного стекла в зависимости от состава и условий тепловой обработки.

2. Структурные превращения, происходящие в натриевоборосиликатных стеклах, заключаются в образовании в них полярных групп $[\bar{B}\left(\frac{O}{2}\right)_4 Na^+]$, их ассоциации в боратные комплексы, изменении числа и размеров комплексов, характера распределения их в стекле и связей между ними.

3. Многие свойства натриевоборосиликатных стекол, сложным образом зависящие от состава и условий тепловой обработки стекла, прямо или косвенно связаны с этими структурными изменениями.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Жданов и Е. В. Коромальди, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 811.
2. Н. А. Тудоровская, Сб. «Строение стекла», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 190.
3. В. А. Флоринская, Сб. «Строение стекла», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 70.
4. Е. А. Порай-Кошиц, Сб. «Строение стекла», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 30.
5. J. Biscoe, C. S. Robinson, B. E. Warren, J. Amer. Ceram. Soc. 22, 180 (1939).
6. W. A. Weyl, Сб. «Phase Transformations in Solids», New York, 1951.
7. Н. В. Белов, Сб. «Строение стекла», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 344.
8. Н. В. Белов, Минералогический сборник Львовского геологического общества 8, 13 (1954).
9. С. П. Жданов и Е. В. Коромальди, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 626.
10. С. П. Жданов, Сб. «Строение стекла», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 162.
11. B. E. Warren, J. Appe. phys. 13, 602 (1942).
12. А. А. Аппен, Ж. прикл. химии 26, 569 (1953).
13. Р. Л. Мюллер, Ж. техн. физики 25, 236 (1955).
14. О. С. Молчанова, М. В. Серебрякова, Тр. ГОИ 23, вып. 141, 3 (1953).
15. О. С. Молчанова и Л. А. Пафомова, Тр. ГОИ 23, вып. 141, 13 (1953).
16. О. С. Молчанова, Сб. «Строение стекла», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 141.
17. Л. А. Пафомова, Тр. ГОИ 24, вып. 145, 201 (1956).
18. G. Grenier, E. F. Westrum, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6226 (1956).
19. Selected Values fo chemical thermodinamic properties. Circular of the national Bureau of Standards, N 500, Washington, 1952.
20. K. K. Kelley, High-temperature Heat-Content, Heat-Capacity and Entropy data for inorganic compounds, Bulletin 476, Washington, 1949.
21. Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинский, Термохимические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, М., 1949.
22. О. Кубашевский и Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
23. С. П. Жданов, Тр. ГОИ 24, вып. 145, 86 (1956).
24. Д. П. Добычин, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд. МГУ, М., 1957, стр. 166.
25. Г. И. Александрова, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, В. В. Мурина и Е. А. Сысоев, Докл. АН СССР 108, 283 (1956).
26. И. В. Гребенщиков и О. С. Молчанова, Ж. общ. химии 12, 588 (1942).
27. Р. Л. Мюллер, Ж. техн. физики 26, 2614 (1956).
28. Tosio Abe, J. Amer. Ceram. Soc. 35, 284 (1952).
29. S. Anderson, R. Bohon, D. D. Kimpton, J. Amer. Ceram. Soc. 38, 370 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

Я. И. РЫСКИН, М. Г. ВОРОНКОВ и З. И. ШАБАРОВА

ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ТРИЭТИЛСИЛАНОЛА-d, $(C_2H_5)_3SiOD$

Ранее нами было показано [1], что водородная связь между молекулами силанолов отражается не только на полосе валентных колебаний гидроксила, но и на сильной полосе поглощения, характерной для всех исследованных силанолов, расположенной между 800—900 $см^{-1}$ (I). Можно было думать, основываясь на сравнении спектров силанолов и соответствующих силоксанов, что эта полоса вызывается деформационными колебаниями гидроксила [2]. Для проверки этого предположения нами был впервые синтезирован триэтилсиланол-d, $(C_2H_5)_3SiOD$ и исследован его спектр поглощения в диапазоне 2,5—24 μ. Полученные данные показали, что вышеуказанное толкование полосы I ошибочно. Предлагается иное отнесение этой полосы и обсуждаются другие полосы поглощения в спектрах $(C_2H_5)_3SiOH$ и $(C_2H_5)_3SiOD$.

Существующие методы синтеза органосиланолов, преимущественно основанные на реакции гидролиза соответствующих галоген-[3—6] или алкоксипроизводных [7—9], оказались практически не применимыми для получения дейтероаналогов органосиланолов по схеме:

$$R_{4-n}SiX_n + n\,D_2O \xrightarrow{-nDX} R_{4-n}Si(OD)_n,$$

где X — галоген, алкоксил. Это объясняется тем, что описанные в литературе методики гидролиза требуют применения громадных количеств воды (а соответственно и D_2O), превышающих теоретически необходимое в десятки и сотни раз.

Нами были разработаны две методики синтеза триалкилсиланолов-d_1, а также диалкилсиландиолов-d_2, основанные на применении практически теоретического количества окиси дейтерия*. Было найдено, что реакция гидролиза триалкилметоксисиланов и диалкилдиметоксисиланов в среде диоксана незначительным избытком D_2O (в ряде случаев в присутствии следов кислого катализатора) приводит к образованию триалкилсиланолов-d и диалкилсиландиолов-d_2 с выходом 60—80 % от теорет.**. Этим путем нами получены $(C_2H_5)_3SiOD$, $CH_3(n\text{-}C_3H_7)_2SiOD$ *** и $(C_2H_5)_2Si(OD)_2$***, а кроме того (при замене D_2O на H_2O), их Н-аналоги и другие органосиланолы. Так же было показано, что триалкилсиланолы-d могут быть получены с хорошим выходом, с применением практически теоретического количества D_2O и гидролизом триалкилхлорсиланов в эфирной среде в присутствии третичных аминов (пиридин, диметиланилин). Синтез осуществлялся прибавлением эфирного или эфирно-диоксанового раствора D_2O к охлажденной до 0° смеси триалкилхлор-

* Эти методики с успехом применялись нами и для синтеза обычных органосиланолов [10].

** Реакция алкокси- и ацилоксисиланов, в особенности $Si(OR)_4$ и $Si(OCOR)_4$ с D_2O, является, по нашему мнению, также наиболее удобным методом синтеза ROD и соответственно RCOOD.

*** ИК-спектр будет обсужден в другой работе.

силана, третичного амина и эфира. Иной порядок смешения компонентов приводил к более низким выходам триалкилсиланолов (40—50%). Получить последним методом с удовлетворительным выходом $(C_2H_5)_2Si(OD)_2$ как из диэтилдихлорсилана, так и из диэтилдифторсилана, нам не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триэтилхлорсилан получен взаимодействием гексаэтилдисилоксана с $AlCl_3$ [11]. Гексаэтилдисилоксан, в свою очередь, получен реакцией триэтилсилана с 90%-ной серной кислотой в присутствии следов сульфата ртути. Триэтилметоксисилан получен путем взаимодействия триэтилсилана с метанолом в присутствии метилата натрия [12]. Окись дейтерия содержала более 99% D_2O. Диоксан, эфир, пиридин и диметиланилин очищались известными методами. Все операции по синтезу триэтилсиланола-*d* и с полученными препаратами, по возможности, проводились с принятием предосторожностей против попадания влаги из воздуха, растворителей или со стенок аппаратуры.

Синтез триэтилсиланола-*d*

а) В колбу с 20-*см* елочным дефлегматором помещалось 17,5 *г* (0,111 *моль*) триэтилметоксисилана, 20 *мл* диоксана и 3,4 *г* D_2O. При медленной перегонке реакционной смеси при 66—68° отогналось 2,8 *г* CH_3OD (выход 77%). Дальнейшая фракционированная перегонка дала 10,8 *г* $(C_2H_5)_3SiOD$ * с т. кип. 150—155° (выход 65%), который после вторичной перегонки имел т. кип. 155,0—155,5° (751 *мм*); n_C^{20} 1,42960; n_D^{20} 1,43201; n_F^{20} 1,43776

Найдено %: C 54,26; 54,35; H + D 12,92; 13,00; Si 21,11; 20,83
$C_6H_{15}DOSi$. Вычислено %: C 54,07; H + D 12,85; Si 21,08

Совершенно аналогично с выходом 50% получен $CH_3(n\text{-}C_3H_7)_2SiOD$ * с т. кип. 172,5—173,0° (768 *мм*); n_C^{20} 1,42442; n_D^{20} 1,42780; n_F^{20} 1,43259, а при замене D_2O дистиллированной водой — $(C_2H_5)_3SiOH$ с т. кип. 156,5—157° (754 *мм*); n_C^{20} 1,42970; n_D^{20} 1,43216; n_F^{20} 1,43790 и $CH_3(n\text{-}C_3H_7)_2SiOH$ * с т. кип. 173,5—174,0° (768 *мм*); d_4^{20} 0,8428; n_C^{20} 1,42673; n_D^{20} 1,42915; n_F^{20} 1,43499.

б) К охлажденной до 0° смеси 15,1 *г* (0,1 *моль*) триэтилхлорсилана, 9,5 *г* (0,12 *моль*) пиридина ** и 50 *мл* эфира прикапывался при перемешивании раствор 4,0 *г* (0,2 *моль*) D_2O в 100 *мл* эфира. После этого реакционная смесь перемешивалась еще в течение 2 час. Осадок хлоргидрата пиридина отфильтровывался и промывался эфиром. От соединенных эфирных вытяжек, высушенных над поташем, отгонялся эфир, и остаток фракционировался в вакууме. Выход $(C_2H_5)_3SiOD$ с т. кип. 51—55° (4 *мм*), 9,3 *г*, или 70% от теорет. После повторной перегонки остаток имел т. кип. 53° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4329.

Триэтилсиланол-*d* по своим свойствам аналогичен $(C_2H_5)_3SiOH$. Чрезвычайно легко взаимодействует с влагой воздуха, превращаясь в триэтилсиланол, что подтверждено спектроскопическим наблюдением во времени при контакте препарата с атмосферой.

Препараты $(C_2H_5)_3SiOD$, полученные обоими указанными методами, по данным анализа и инфакрасным спектрам, оказались идентичными.

---

* Новое соединение.

** При синтезе $(C_2H_5)_3SiOD$ в присутствии диметиланилина он обычно содержит трудно удалимую перегонкой незначительную примесь последнего, обнаруживаемую спектроскопически.

Результаты спектроскопических исследований

Спектры поглощения в диапазоне 4000—650 $см^{-1}$ получены на однолучевом однопризменном (NaCl) автоколлимационном вакуумном спектрометре ВИКС-МЗ производства Института физики Академии наук УССР. Регистрация спектра выполнялась двумя способами: автоматически, при небольших отступлениях от постоянства $I(\lambda)$, а также «по точкам». В интервале 4000—2000 $см^{-1}$ спектры сняты на автоколлимационном спектрометре ИСП-14Б [13] с призмой из фтористого лития и в интервале 700—420 $см^{-1}$ на этом же приборе с призмой из бромистого калия. Прокладки кювет амальгамировались, что обеспечивало хорошую герметичность. Все операции по приготовлению растворов и наполнению кювет выполнялись в воздухонепроницаемом ящике с резиновыми рукавами и перчатками в присутствии P_2O_5. Растворители осушались и перегонялись перед употреблением.

Колебательный спектр триэтилсиланола-*d*, как и любого другого кремнеорганического соединения, содержащего легкие атомы (H и D), можно в первом приближении рассматривать как совокупность колебаний скелета, образуемого относительно тяжелыми атомами C, Si и O, и колебаний, в которых основная доля энергии приходится на легкие атомы H и D *. Это деление спектра нестрого уже потому, что в области наложения деформационных колебаний легких атомов и скелетных колебаний молекулы (для силанолов это диапазон $\nu < 1200$ $см^{-1}$) возможно сильное взаимодействие колебаний.

а) Колебания C — H и O — D. На фиг. 1, *а* представлен спектр триэтилсиланола-*d* (жидкость), содержащего ~12% недейтерированных молекул. О доле гидроксильных групп (ассоциированных) можно судить по относительной интенсивности полосы ν (OH_{ac}) с максимумом при 3275 $см^{-1}$ в спектрах данного образца и чистого триэтилсиланола (полоса ν (CH)~2950 $см^{-1}$ служит при этом внутренним стандартом). В области частот валентных колебаний групп C — H разрешаются три сильные (2955, 2913 и 2882 $см^{-1}$) и две слабые (2843 и 2815 $см^{-1}$) ** полосы.

Известно, что в органических соединениях, в которых с атомом углерода связана одна метильная группа, частоты симметричного и несимметричного валентных колебаний ν_s (CH_3) и ν_{as} (CH_3) соответственно равны 2874 и 2962 $см^{-1}$ (± 10 $см^{-1}$) [14]. Валентные колебания групп CH_2 характеризуются частотами 2926 и 2853 ± 10 $см^{-1}$. Можно полагать, что наблюдаемые нами полосы 2955 и 2882 $см^{-1}$ относятся к колебаниям групп CH_3, а полосы 2913 и 2843—2815 $см^{-1}$ — к колебаниям групп CH_2.

Валентным колебаниям связи OD для ассоциированных в жидком состоянии молекул соответствует сильная и широкая полоса с максимумом при 2450 $см^{-1}$ ***. Эта полоса имеет на коротковолновом склоне небольшой перегиб, что говорит о наличии неразрешенного максимума более слабой полосы.

На кривой (фиг. 1 *б*) раствора $(C_2H_5)_3SiOD$ в CCl_4 (концентрация ~0,07 *моль/л*) имеется два слабых, но равноинтенсивных максимума при 2457 и 2577 $см^{-1}$. Частота полосы 2457 $см^{-1}$ в пределах погрешности измерения совпадает с частотой главного максимума жидкого $(C_2H_5)_3SiOD$ (фиг. 1, *а*). Присутствие этой полосы указывает на наличие в данном растворе небольшого количества ассоциатов, подобных ассоциатам в жидкости. Следует отметить, что произведения концентрации дейтеросиланола

---

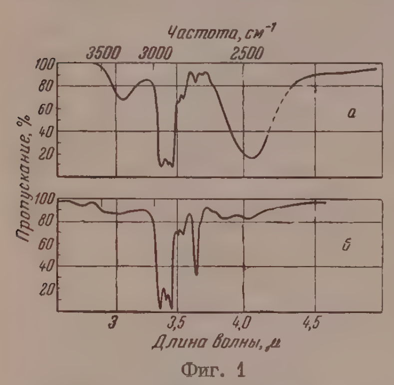
* В скелетных колебаниях, как известно, такие группы, как CH_3, OH, CH_2 перемещаются как единые массы.

** Максимальная погрешность может в нашем опыте достигать $\Delta\nu = \pm 10$ $см^{-1}$, так как прибор не имеет компенсации температурных изменений дисперсии призмы. Однако разности частот полос даются более точно.

*** Пунктирный участок кривой соответствует области поглощения атмосферной углекислоты, где контур полосы интерполирован.

в растворе на толщину кюветы для кривых фиг. 1, *а* и 1, *б* приблизительно одинаковы, о чем можно судить по интенсивности полос ν (CH).

Причина появления второго максимума (2577 *см*$^{-1}$) в данный момент не может быть указана с полной определенностью, но подобное явление наблюдается нередко в спектрах спиртов (особенно — разветвленных) и объясняется наличием в растворе слабо связанных ассоциатов [14]. Преобладает мнение, что слабо связанные ассоциаты объединяют небольшое число молекул (чаще — две), так как отношение интенсивностей двух компонент полосы ассоциированных гидроксилов меняется в пользу длинноволновой (по предположению — высокоассоциированной) компоненты при увеличении концентрации раствора спирта в неполярном растворителе, а также — при понижении температуры раствора.



Фиг. 1

а. ИК-спектр $(C_2H_5)_3SiOD$. Толщина слоя *d* 0,015 *мм*. Кювета сравнения — пустая призма LiF;
б. ИК-спектр раствора $(C_2H_5)_3SiOD$ в CCl_4 (0,07 *моль/л*); *d* 0,94 *мм*. Кювета сравнения наполнена четыреххлористым углеродом

Колебания групп OD «изолированных» молекул представлены узкой полосой поглощения $\nu_{из}$ (OD) = 2732 *см*$^{-1}$. В спектре разбавленного раствора $(C_2H_5)_3SiOD$ интенсивность этой полосы (в максимуме) сравнима с интенсивностью полос ν (CH) (фиг. 1, *б*). В спектре жидкого $(C_2H_5)_3SiOD$ в точке 2732 *см*$^{-1}$ также имеется слабая полоса поглощения, что свидетельствует о наличии в жидкой фазе некоторого числа (~16%) изолированных молекул. Отношение частот колебаний групп OH и OD для триэтилсиланола и его дейтероаналога [$(C_2H_5)_3SiOH$ и $(C_2H_5)_3SiOD$] в разбавленных растворах в CCl_4 оказывается равным

$$k = \frac{\nu_{из}\,(OH)}{\nu_{из}\,(OD)} = 1{,}34,$$

если принять $\nu_{из}$ (OH) = 3677 *см*$^{-1}$ [15]. Такое значение *k* — обычно для спиртов.

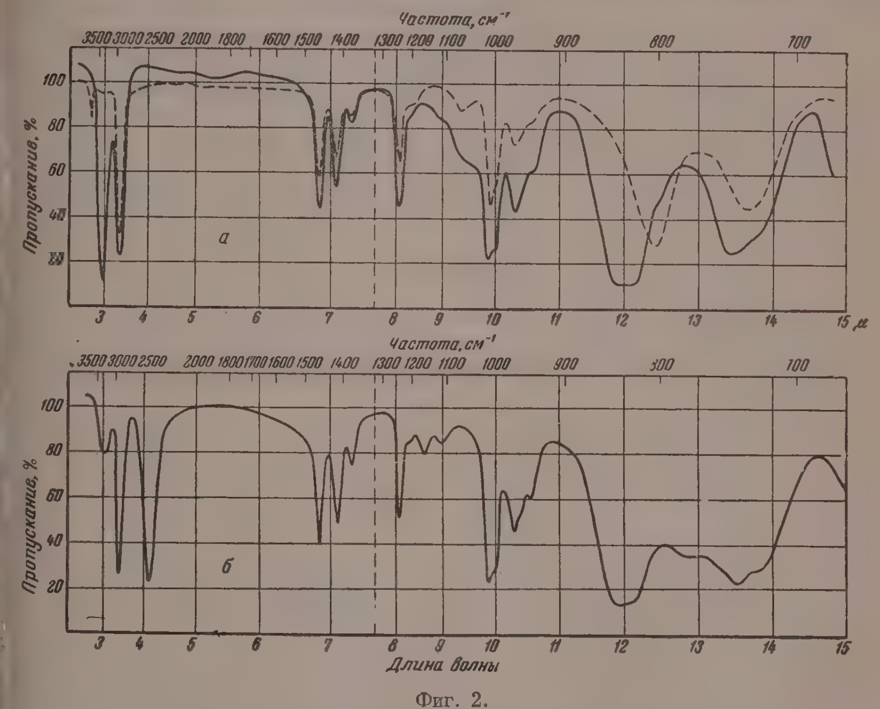
Следует отметить, что абсолютное значение частоты $\nu_{из}$ (OD) изолированных молекул дейтеросиланолов превышает величину $\nu_{из}$ (OD) дейтероспиртов, которая, например для CH_3OD, ниже на 62 *см*$^{-1}$ и равна 2670 *см*$^{-1}$. Максимальное понижение частоты ν (OD) триэтилсиланола-*d* при ассоциации в жидком состоянии составляет 322 *см*$^{-1}$, что на 60 *см*$^{-1}$ превышает смещение Δν (OD) в случае CH_3OD.

Внутренние деформационные колебания групп CH_2 и CH_3 представлены полосами при 1463, 1418 и 1377 *см*$^{-1}$. Частота 1463 *см*$^{-1}$ имеет нормальное значение для δ (CH_2) в углеводородах (1465±20 *см*$^{-1}$) [14]. Сильная полоса при 1377 *см*$^{-1}$ может быть как по положению, так и по относительной интенсивности отнесена к симметричному колебанию метильной группы, соединенной с углеродом C — CH_3 (1380—1370 *см*$^{-1}$) [14]. Значительно ниже обычного значения для δ_{as} (CH_3) лежит полоса 1418 *см*$^{-1}$. Для углеводородов характерное значение этой полосы — 1465±20 *см*$^{-1}$ [14]. К нескелетным колебаниям относятся также деформационные колебания гидроксила. Ошибочность отнесения полосы 816—842 *см*$^{-1}$ к колебанию δ(OH) (2) доказывается наличием сильной двойной полосы с максимумами ~824 и 838 *см*$^{-1}$ в спектре $(C_2H_5)_3SiOD$.

В настоящее время не представляется возможным идентифицировать полосу δ (OH). Заметим лишь, что при сравнении спектров $(C_2H_5)_3SiOH$ и $(C_2H_5)_3SiOD$ можно видеть, что в спектре первого имеется неразрешенная полоса ~1050 *см*$^{-1}$, которая не имеет соответствия

в спектре $(C_2H_5)_3SiOD$. С другой стороны, в спектре $(C_2H_5)_3SiOD$ появляется новая полоса ~780 *см*$^{-1}$ (неразрешенная). Несмотря на то, что отношение частот этих полос (1,34) вполне соответствует изотопическому отношению частот колебаний групп OH и OD, было бы преждевременным приписание этих полос колебаниям δ (OH) и δ (OD).

б) Скелетные колебания. Сравнение полученных нами спектров ряда сходных соединений $(C_2H_5)_3SiOD$, $(C_2H_5)_3SiOH$ и $(C_2H_5)_3SiX$, где X = F, Cl, NH_2, CH_3, C_2H_5, показало, что от характера заместителя X



Фиг. 2.

а. ИК-спектр $(C_2H_5)_3SiOH$. Сплошная кривая — неразбавленное вещество; *d* 0,015 *мм*; кювета сравнения пустая. Пунктирная кривая — раствор $(C_2H_5)_3SiOH$ в CS_2 (0,05 *моль/л*), *d* 1 *мм*. Кювета сравнения наполнена сероуглеродом

б. ИК-спектр $(C_2H_5)_3SiOD$, *d* 0,015 *мм*; кювета сравнения пустая

существенно зависит только одна полоса в диапазоне 1200—650 *см*$^{-1}$. При тяжелом заместителе (Cl) полоса 830 *см*$^{-1}$ исчезает (одновременно появляется сложная полоса с главным максимумом при 480 *см*$^{-1}$). Если же гидроксил замещается «изостерической» группой или атомом (NH_2, F), то весь спектр в указанной области и, в частности, полоса при 830 *см*$^{-1}$ меняются очень мало как в отношении положения, так и относительной интенсивности полос. Эти данные позволяют считать, что в рассматриваемом случае спектр скелетных колебаний распадается на две группы частот: частоты кремнеуглеродного скелета $Si(C_2H_5)_3$ и частоты группы SiX. Мы пришли к заключению (подробнее этот вопрос будет обсужден в следующем сообщении), что полоса при 830 *см*$^{-1}$ в спектрах R_3SiOH и R_3SiOD соответствует валентному колебанию связи Si — O. В этом колебании водород увлекается кислородом, что служит причиной чувствительности данной полосы к молекулярной ассоциации. Высказанное нами ранее сомнение [1] по поводу возможности приписания сильной полосы ~1000 *см*$^{-1}$ колебанию ν (Si—O) [16] подтверждается: в диапазоне 1000—1100 *см*$^{-1}$ валентные колебания ν (Si—O) проявляются в тех случаях, когда атом кислорода одновременно связан с двумя атомами кремния, как это, например,

имеет место в силоксанах или кварце [17]. Остается предположить, что поглощение между 945 и 1014 *см*$^{-1}$ вызывается, главным образом, валентными колебаниями связей C — C. Это можно понять, исходя из того, что при взаимодействии связей Si — C и C — C колебания ν(Si — C) и ν (C—C) в первом приближении должны сохранять свои характеристические свойства в связи с значительными различиями их частот. Колебанию связи Si — C, модифицированному взаимодействием с другими колебаниями и прежде всего — с колебанием связи C — C, можно поставить в соответствие сложную полосу поглощения с главным максимумом при 738 *см*$^{-1}$. Допустимость приближения, при котором из системы нормальных колебаний скелета молекулы выделяются квази-характеристические колебания, в данном случае подтверждается результатами сравнения спектров этилхлорсиланов [18], обнаруживающих значительное постоянство частот и интенсивностей линий комбинационного рассеяния, приписываемых колебаниям отдельных связей.

Выражаем благодарность Е. Ф. Гроссу за обсуждение результатов этой работы.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза дейтеросиланолов.
2. Впервые получен триэтилсиланол-*d* и снят его инфракрасный спектр поглощения. Произведено отнесение основных колебательных частот в диапазоне 4000—700 *см*$^{-1}$.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
27.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Рыскин и М. Г. Воронков, Ж. физ. химии 30, 2275 (1956).
2. R. E. Richards, H. W. Tompson, J. Chem. Soc. 1949, 124.
3. L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2282 (1946).
4. P. A. Di Giorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 68, 344 (1946).
5. P. D. George, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1585 (1953).
6. M. Weist, Chem. Techn. 5, 303 (1953).
7. J. F. Hyde, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2166 (1953).
8. S. W. Kantor, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2712 (1953).
9. L. J. Tyler, J. Amer. Chem. Soc. 77, 770 (1955).
10. М. Г. Воронков и В. Н. Згонник, Ж. общ. химии 27, 1476 (1957).
11. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов и Н. А. Дмитриева, Докл. АН СССР 84, 959 (1952).
12. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, Ж. общ. химии 24, 1178 (1954).
13. Г. Г. Неуймин, Оптико-механич. промышленность № 1, 15 (1947).
14. L. T. Bellamy, The Infra-red Spectra of complex Molecules, London, Methuen &Co, 1956.
15. В. И. Касаточкин, М. Ф. Шостаковский, О. И. Зильбербранд и Д. А. Кочкин, Ж. физ. химии 29, 730 (1955).
16. C. W. Young, P. C. Servais, C. C. Curie, M. I. Hunter, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3758 (1948).
17. R. C. Lord, D. W. Robinson, W. C. Schumb, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1327 (1956).
18. M. Kakudo, P. N. Kasai, T. Watase, J. Chem. Phys. 21, 1894 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

М. Е. ДЯТКИНА

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТЫ ДИБЕНЗОЛХРОМА

В настоящее время стало общепризнанным, что основным путем к пониманию строения ароматических комплексов металлов является использование представлений о молекулярных орбитах. Для первого представителя этого класса соединений — ферроцена — молекулярные орбиты строятся из $3d$-, $4s$- и $4p$-орбит атома Fe и π-орбит циклопентадиенильных (ЦП) колец той же симметрии [1]. Рассмотрение для симметрии молекулы D_{5d}, основанное на теории групп, приводит к выводу, что комбинировать могут следующие орбиты [4—6]: s и d_{z^2} с ЦПa_{1g}, p_z с ЦПa_{2u}, d_{xz}, d_{yz} с ЦП$e^{\pm}_{1g}$, p_x, p_y с ЦП$e^{\pm}_{1u}$ и d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$ с ЦП$e^{\pm}_{2g}$. Однако разные авторы расходятся в вопросе о том, в какой мере отдельные из орбит атома Fe и циклопентадиенильных колец участвуют в образовании молекулярных орбит всей молекулы и в какой мере они остаются неизмененными атомными орбитами и орбитами C_5H_5, а также в вопросе об относительном расположении молекулярных орбит всей молекулы. В частности, Моффитт [2] и сторонники его взглядов полагают, что устойчивость молекулы обеспечивается в основном за счет взаимодействия неспаренных электронов на d_{xz}- и d_{yz}-орбитах атома Fe с неспаренными электронами на ЦП$e^{\pm}_{1g}$-орбитах циклопентадиенильных колец. Взаимодействие же между занятыми орбитами циклопентадиенильных колец ЦПa_{1g}, ЦПa_{2u} и ЦП$e^{\pm}_{1u}$) со свободными орбитами центрального атома ($4s$ и $4p$) или орбит Fe, занятых парами электронов (гибридная орбита из $3d_{z^2}$ и $4s$ и $3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$), Моффитт считает несущественным.

Тем самым, представление о молекулярных орбитах сводится к предположению об образовании двух обычных двуэлектронных ковалентных связей (по одной связи центрального атома с каждым из аддендов) за счет взаимодействия неспаренных электронов (двух от центрального атома и одного от каждого из аддендов-радикалов). Концепция Моффитта весьма привлекательна тем, что она позволяет объяснить строение ферроцена по существу в рамках представлений о связях обычного типа. Однако в последнее время появились данные, из которых вытекают существенные возражения против взглядов Моффитта. Это в первую очередь результаты расчетов энергий взаимодействия орбит центрального атома и циклопентдиенильных колец, показавшие, что эти энергии для орбит всех типов симметрии лишь немногим меньше, а в некоторых случаях даже больше, чем для орбит типа e_{1g} [5—6]. Вторым, на наш взгляд, еще более существенным аргументом против концепции Моффитта является существование дибензолхрома $(C_6H_6)_2Cr$ [7], поскольку у молекулы бензола все π-электроны занимают соответствующие орбиты парами, и неспаренных электронов, которые могли бы давать связи обычного типа с неспаренными электронами центрального атома, вообще нет. В связи с этим представляет интерес вопрос о молекулярных орбитах дибензолхрома. В настоящей работе мы рассмотрели этот вопрос при помощи теории групп в качественной форме, предполагая произвести в дальнейшем количественный расчет энергии этих молекулярных орбит.

Молекула $(C_6H_6)_2Cr$ принадлежит к группе симметрии D_{6h}. Таблица характеров неприводимых представлений этой группы приведена, например, в книге Герцберга [8]. Если принять ось C_6 и совпадающие с ней оси C_3 и C_2 за ось z, ось C_2^1 — за ось x, плоскость σ_h — за xy, σ_d — за xz и σ_v — за yz, то можно показать, что атомные функции центрального атома преобразуются, как следующие неприводимые представления:

$$
\begin{array}{lll}
4s_1, & 3d_{z^2} & a_{1g} \\
4p_z & & a_{2u} \\
3d_{x^2-y^2}, & 3d_{xy} & b_{2g} \\
3d_{xz}, & 3d_{yz} & e_{1g} \\
4p_x, & 4p_y & e_{1u}
\end{array}
$$

У каждой молекулы бензола имеются шесть молекулярных орбит Φ_i, соответствующих неприводимым представлениям группы симметрии D_6: a_1, b_1, e_1 и e_2 (две последние орбиты — вырожденные). В основном состоянии молекулы орбиты a_1 и e_1 заняты парами электронов, а орбиты b_1 и e_2 остаются свободными. В системе из двух молекул бензола, расположенных в параллельных плоскостях, из этих орбит возникают линейные комбинации $\Phi_i \pm \Phi_i'$, обозначаемые нами ДБ со следующими свойствами симметрии (для симметрии D_{6h})

$a_1 \nearrow$ ДБa_{1g}, $a_1 \searrow$ ДБa_{2u}

$b_1 \nearrow$ ДБb_{1u}, $b_1 \searrow$ ДБb_{2g}

$e_1 \nearrow$ ДБe_{1g}, $e_1 \searrow$ ДБe_{1u}

$e_2 \nearrow$ ДБe_{2g}, $e_2 \searrow$ ДБe_{2u}

Из приведенного отнесения атомных орбит и орбит $\Phi_i \pm \Phi_i'$ вытекает, что взаимодействовать могут следующие орбиты: занятая орбита ДБa_{1g} с $3d_{z^2}$ или $4s$ или гибридной орбитой, составленной из этих орбит; занятая орбита ДБa_{2u} с $4p_z$; занятая вырожденная орбита ДБe_{1g} с $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$; занятая вырожденная орбита ДБe_{1u} с $4p_x$ и $4p_y$; свободная орбита ДБe_{2g} с $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{xy}$. Это взаимодействие приводит к возникновению молекулярных орбит всей молекулы типа, например

$$\psi = a\,\text{ДБ}e_{1g} + b3\,d_{xz}.$$

За счет указанных взаимодействий возникают 16 орбит — по две из каждой орбит ДБ с орбитой Cr той же симметрии. Восемь из этих орбит с положительными значениями a и b являются связывающими и на них размещаются 16 электронов. Всего в дибензолхроме имеется 18 внешних электронов (6 от атома Cr и по 6 от каждой молекулы бензола). Девятая пара электронов остается на той из орбит $3\,d_{z^2}$ или $4s$ или второй гибридной орбите, составленной из этих орбит, которая не взаимодействует с ДБa_1. Тот факт, что орбиты ДБa_{1g}, ДБa_{2g}, ДБe_{1g} и ДБe_{1u} являются занятыми связывающими орбитами молекул бензола, заставляет предположить, что орбиты атома Cr соответствующей симметрии (гибридная орбита из $3\,d_{z^2}$ и $4s$ и орбиты $3\,d_{xz}$, $3\,d_{yz}$ и $4p_z$, $4p_x$, $4p_y$) — свободные,

и электроны на возникающих молекулярных орбитах $(C_6H_6)_2Cr$ — это в основном электроны C_6H_6, так что соответствующие связи являются донорно-акцепторными за счет электронов C_6H_6 и свободных орбит Cr, причем в образование таких связей вовлечены все занятые орбиты молекул бензола.

Такая картина ближе всего соответствует представлениям о строении $(C_6H_6)_2Cr$, развиваемым Фишером [9]. Однако наличие у C_6H_6 и Cr орбит одинаковой симметрии e_{2g} позволяет предположить дополнительно и обратную «отдачу» электронов, поскольку эти орбиты C_6H_6 — свободные, и можно полагать, что электроны для образующихся молекулярных орбит поставляются атомами Cr, так что связи являются донорно-акцепторными, но за счет свободных орбит C_6H_6 и пар электронов Cr. Это приводит к хотя бы частичному устранению одного из главных возражений против представлений Фишера — частичному уменьшению значительного отрицательного заряда у центрального атома. Следует указать, что концепция Фишера представляется нам более приемлемой для дибензолхрома, чем для ферроцена, для которого она была первоначально выдвинута. В случае ферроцена Фишер предполагает, что орбиты $de_{1g}^{\mp}$ также дают связи за счет электронов аддендов. Но у дибензолхрома такое предположение естественно, поскольку у бензола соответствующие орбиты заняты парами электронов, тогда как у циклопентадиенила эти орбиты заняты неспаренными электронами и могут давать с неспаренными электронами центрального атома связи обычного типа. Поэтому нам представляется, что гипотеза Фишера является вполне естественной для дибензолхрома (с указанным выше дополнением в отношении взаимодействия орбит симметрии e_{2g}), тогда как для бис-циклопентадиенильных соединений представления Фишера, по-видимому, справедливы для взаимодействия орбит симметрии a_{1g}, a_{2u} и e_{1u}, но должны быть несколько изменены в отношении орбит e_{1g}; электроны на этих орбитах, по-видимому, дают не донорно-акцепторные связи, а связи обычного типа за счет двух электронов, один из которых поставляется аддендом, а другой — центральным атомом.

ВЫВОДЫ

1. При помощи теории групп рассмотрено образование молекулярных орбит дибензолхрома из атомных орбит Cr и орбит двух молекул бензола.

2. Найдено, что взаимодействовать могут следующие орбиты: занятая орбита молекул бензола (ДБ) симметрии a_{1g} с $4s$-орбитой Cr (или гибридной орбитой из $4s$ и $3dz^2$), занятая орбита ДБa_{2u} с $4p_z$, занятая орбита ДБe_{1g} с $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ и занятая орбита ДБe_{1u} с $4p_x$, $4p_y$, а также свободная орбита ДБe_{2g} с $3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$.

3. Это соответствует образованию трех донорно-акцепторных связей за счет занятых орбит C_6H_6 и свободных d^2sp^3-орбит Cr и донорно-акцепторной связи за счет занятых d_{xy}-, $d_{x^2-y^2}$-орбит Cr и свободных орбит C_6H_6.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступило
11.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. Joffe, J. Chem. Phys. 21, 156 (1953).
2. W. Moffitt, J. Amer Chem. Soc. 76, 3386 (1954).
3. E. Ruch, Z. phys. Chem. 6, 356 (1956).
4. I. W. Linnett, Trans. Faraday Soc. 52, 904 (1956).
5. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, J. Chem. Phys. 23, 954 (1955).
6. S. Yamazaki, J. Chem. Phys. 24, 1260 (1956).
7. E. O. Fischer, W. Hafner, N. Naturforsch. 10b, 665 (1955).
8. Г. Герцберг, Колебательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1948.
9. E. Rich, E. Fischer, Z. Naturforsch. 76, 676 (1952) и многочисленные работы Фишера.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и А. Б. БЕЛЯВСКИЙ

ГЕТЕРО- И ГОМОЛИТИЧЕСКИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ 1,1,1-ТРИХЛОР-2-МЕТИЛПРОПЕНА

Как было показано ранее [1, 2], гомолитическое присоединение бромистого водорода, брома, бромтрихлорметана к 1,1,1-трихлорпропену протекает с перегруппировкой промежуточно образующегося радикала типа (I) в радикал типа (II)

$$\underset{(I)}{CCl_3-\dot{C}H-CH_2X;} \qquad \underset{(II)}{\dot{C}Cl_2CHClCH_2X,}$$

где X = Br, CCl_3, Cl.

Соединение строения $CCl_3CBr=CH_2$ под действием света изомеризуется по схеме [2]:

$$CCl_3CBr=CH_2 \xrightarrow{h\nu} CCl_2=CCl-CH_2Br. \qquad (1)$$

Было интересно выяснить, как будет себя вести в реакциях гомолитического присоединения 1,1,1-трихлор-2-метилпропен, т. е. будет ли изомеризоваться более устойчивый третичный радикал (III) в радикал (IV)

$$\underset{(III)}{CCl_3\dot{C}(CH_3)-CH_2X} \rightarrow \underset{(IV)}{\dot{C}Cl_2CCl(CH_3)-CH_2X} \qquad (2)$$

С другой стороны, было найдено, что реакции электрофильного присоединения к 1,1,1-трихлорпропену протекают без перегруппировок, и порядок присоединения, обратный правилу Марковникова. Таковы реакции присоединения хлора в среде серной или уксусной кислот [1], бромноватистой кислоты [1], фенилсульфенхлорида и двухлористой серы [3] к 1,1,1-трихлорпропену.

В случае 1,1,1-трихлор-2-метилпропена, где метильная и трихлорметильные группы оказывают противоположное влияние на порядок электрофильного присоединения по двойной связи, казалось, что сильный индукционный эффект CCl_3-группы [1] должен привести к присоединению против правила Марковникова. Присоединение бромистого водорода к 1,1,1-трихлор-2-метилпропену в присутствии перекиси бензоила при нагревании привело к получению смеси продуктов, из которых были выделены вещества (V), (VI), (VII)

$$CCl_3-C(CH_3)=CH_2 + HBr \xrightarrow{Bz_2O_2} \begin{cases} CHCl_2-CCl(CH_3)-CH_2Br & (V) \\ CCl_2=C(CH_3)-CH_2Br & (VI) \\ CHCl_2-CCl(CH_3)-CH_2Cl & (VII) \end{cases} \qquad (3)$$

Образование этих соединений может быть описано схемой, аналогичной механизму присоединения бромтрихлорметана к 1,1,1-трихлорпропену [1]

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow C_6\dot{H}_5$$
$$C_6\dot{H}_5 + HBr \rightarrow C_6H_6 + \dot{Br}$$
$$\dot{Br} + CCl_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 \rightarrow CCl_3\dot{C}(CH_3)CH_2Br$$
$$CCl_3\dot{C}(CH_3)CH_2Br \xrightarrow{\text{изомеризуется}} \dot{C}Cl_2-CCl(CH_3)CH_2Br$$
$$\dot{C}Cl_2CCl(CH_3)CH_2Br + HBr \rightarrow \underset{(V)}{HCCl_2CCl(CH_3)CH_2Br}$$
$$\dot{C}Cl_2CCl(CH_3)CH_2Br + CCl_3C(CH_3)=CH_2 \rightarrow \underset{(VI)}{CCl_2=C(CH_3)CH_2Br} +$$
$$+ CCl_3\dot{C}(CH_3)CH_2Cl$$
$$CCl_3C(CH_3)CH_2Cl \xrightarrow{\text{изомеризуется}} \dot{C}Cl_2CCl(CH_3)CH_2Cl$$
$$\dot{C}Cl_2CCl(CH_3)CH_2Cl + H\dot{Br} \rightarrow \underset{(VII)}{HCCl_2CCl(CH_3)CH_2Cl} + \dot{Br}$$

Строение (V) устанавливается тем, что дегидрогалоидирование его под действием раствора щелочи в метилцеллозольве идет однозначно с отщеплением вещества (VI)

$$\underset{(V)}{CHCl_2CCl(CH_3)CH_2Br} \xrightarrow{KOH} \underset{(VI)}{CCl_2=C(CH_3)CH_2Br} \quad (4)$$

Присоединение HBr к 1,1,1-трихлор-2-метилпропену без перегруппировки и против правила Марковникова привело бы к получению вещества строения $CCl_3CH(CH_3)CH_2Br$; дегидрогалоидирование его должно идти, в основном, с отщеплением бромистого водорода, как это имело место во всех изученных ранее случаях дегидрогалоидирования веществ, содержащих группировку $CCl_3-\underset{|}{C}H-C\lessgtr Br$ [1,4].

Строение (VI) доказано встречным синтезом его по схеме

$$CCl_2=C(CH_3)CH_2Cl \xrightarrow{NaBr} CCl_2=C(CH_3)CH_2Br, \quad (5)$$

а также получением фосгена при его озонолизе. Вещества (VI), полученные по схемам 3, 4, 5, идентифицировались определением температуры плавления смешанной пробы хлоргидратов их диэтиламинопроизводных, полученных по схеме:

$$CCl_2=C(CH_3)CH_2Br + (C_2H_5)_2NH \rightarrow CCl_2=C(CH_3)-CH_2N(C_2H_5)_2 \quad (6)$$
$$CCl_2=C(CH_3)-CH_2N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{HCl} CCl_2=C(CH_3)CH_2N(C_2H_5)_2\cdot HCl.$$

Вещество (VII) по своим константам идентично с известным 1,1,2,3-тетрахлор-2-метилпропаном.

Таким образом, гомолитическое присоединение бромистого водорода к 1,1,1-трихлорметилпропену идет с перегруппировкой в промежуточно образовавшемся радикале $CCl_3\dot{C}(CH_3)CH_2Br$.

Сопряженное присоединение хлора к 1,1,1-трихлор-2-метилпропену в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии ацетата ртути приводит к получению 1,1,1,2-тетрахлор-2-метил-3-ацетоксипропана:

$$CCl_3C(CH_3)=CH_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{Cl_2} \underset{(VIII)}{CCl_3CCl(CH_3)CH_2OCOCH_3}. \quad (7)$$

Строение (VIII) доказано встречным синтезом:

$$CCl_2 = C(CH_3)CH_2Cl \rightarrow CCl_2 = C(CH_3)CH_2OCOCH_3 \xrightarrow{Cl_2}$$

$$\rightarrow CCl_3C(CH_3)ClCH_2OCOCH_3. \qquad (8)$$

Тетрахлорацетоксибутаны, полученные обоими путями, были идентифицированы определением температуры плавления смешанной пробы спиртов, полученных их алкоголизом.

Таким образом, реакции присоединения оказались аналогичными присоединению к 1,1,1-трихлорпропену и противоположными по направлению присоединения к пропену [1]; отсюда можно сделать заключение о большей эффективности трихлорметильной группы как ориентанта, по сравнению с метильной группой. Фенилирование 1,1,1-трихлор-2-метилпропена бензолом в присутствии $AlCl_3$, так же как и взаимодействие 1,1,1-трихлор-2-метилпропена с нуклеофильными реагентами — диэтиламином, натрмалоновым эфиром и метилцеллозольвом, течет с аллильной перегруппировкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции 1,1,1-трихлор-2-метилпропена

1. Присоединение бромистого водорода. В раствор 32 *г* (0,2 *моль*) 1,1,1-трихлор-2-метилпропена в 50 *мл* четыреххлористого углерода в присутствии 0,5 *г* перекиси бензоила при 70° был пропущен сухой бромистый водород до полного насыщения, которое определялось по прекращению привеса. Продукты трех опытов (с загрузкой 32, 32 и 23 *г*) были объединены, и при разгонке выделены фракции: I — с т. кип. 80—108° (55 *мм*); 16 *г*; II — с т. кип. 113—120° (55 *мм*); 12 *г*; III — с т. кип. 121—123° (55 *мм*); 81 *г*.

Из фракции I после двукратной перегонки на колонке (~15 теоретических тарелок) выделено соединение с т. кип. 101° (57 *мм*); n_D^{20} 1,5298; d_4^{20} 1,6530; найдено *MR* 38,09; вычислено для $C_4H_5Cl_2Br$ F *MR* 37,70. Вещество является идентичным с полученным в опыте 7.

Строение вещества, как 1,1-дихлор-3-бром-2-метилпропена-1 подтверждается: а) озонолизом его 6%-ным озоном с выделением фосгена и превращением фосгена в дифенилмочевину. Полученный образец не показал депрессии температуры плавления смешанной пробы с известным образцом; б) превращением его в диэтиламинопроизводное, идентичное соединению, описанному в опыте 6.

Из фракции II выделено соединение с т.кип. 191°; n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,4468; найдено *MR* 39,62; вычислено для $C_4H_6Cl_4$ *MR* 40,14

Найдено %: C 24,03; 23,86; H 2,89; 2,83
$C_4H_6Cl_4$. Вычислено %: C 24,50; H 3,09

Описанный в литературе [5] 1,1,2,3-тетрахлор-2-метилпропан имеет т. кип. 190,6—191,3°; n_D^{20} 1,4963; d_4^{25} 1,4393.

Из фракции III после перегонки выделено 78 *г* (59% от теорет.) вещества с т. кип. 123° (55 *мм*); n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 1,7264; найдено *MR* 42,61; вычислено для $C_4H_6BrCl_3$ *MR* 43,04

Найдено %: C 19,85; 19,93; H 2,62; 2,53; Br 32,99; 32,98; Cl 44,05; 44,08
$C_4H_6BrCl_3$. Вычислено %: C 19,99; H 2,49; Br 33,25; Cl 44,26

Строение его, как 1,1,2-трихлор-2-метил-3-бромпропана, установлено тем, что в качестве единственного продукта при дегидрогалоидировании выделен 1,1-дихлор-3-бром-2-метилпропен-1 (опыт 8).

2. Присоединение хлора в среде уксусной кислоты. В смесь 48 *г* 1,1,1-трихлор-2-метилпропена, 95,4 *г* ацетата ртути и 100 *мл* ледяной уксусной кислоты при перемешивании и температуре 65—70° был пропущен умеренный ток сухого хлора в течение 6 час. После фильтрования от фильтрата отогнана уксусная кислота. Масло промыто водой, высушено над сернокислым натрием и перегнано.

Получены фракции: I — т. кип. 121—131° (37 *мм*); 6 *г*; II — т. кип. 113,5—114,5° (12 *мм*); 31 *г*; III — остаток 8 *г*.

Фракция I и остаток не исследовались. Из фракции II после перегонки на колонке (15 теоретических тарелок) выделено 28 *г* (38% от теорет.) вещества с т. кип. 113,5—114,5°; n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 1,4472; найдено *MR* 50,64; вычислено для $C_6H_8Cl_4O_2$ *MR* 51,03

Найдено %: C 28,12; 28,33; H 3,28; 3,35
$C_6H_8Cl_4O_2$. Вычислено %: C 28,12; H 3,11

Полученное вещество представляет собой 1,1,1,2-тетрахлор-2-метил-3-ацетоксипропан, строение которого доказано встречным синтезом его хлорированием 1,1-дихлор-2-метил-3-ацетоксипропена-1.

Тетрахлорацетоксипропаны, полученные обоими путями, идентифицировались определением температуры плавления смешанной пробы спиртов, полученных их алкоголизом (опыт 10).

3. Конденсация с бензолом. К раствору 15,9 *г* (0,1 *моль*) 1,1,1-трихлор-2-метилпропена в 50 *мл* бензола при температуре 0 + 2° и перемешивании прибавлено 0,5 *г* хлористого алюминия. Реакционная смесь перемешивалась при этой температуре 3 часа, после чего стояла сутки при температуре 23—25°. Смесь обработана водой и 10%-ным раствором соды. Органическое масло выделено, высушено над хлористым кальцием и перегнано. Получено 19,5 *г* (83% от теорет.) 1,1-дихлор-2-метил-3-фенилпропена-1 с т. кип. 111° (7 *мм*); n_D^{20} 1,5465; d_4^{20} 1,1717; найдено *MR* 53,84; вычислено для $C_{10}H_{10}Cl_2F_4$ *MR* 54,04

Найдено %: C 60,06; 60,02; H 4,97; 5,06
$C_{10}H_{10}Cl_2$. Вычислено %: C 60,00; H 5,04

Литературные данные [6]: т. кип. 75—76° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5421.

4. Взаимодействие с натрмалоновым эфиром. К свежеприготовленному обычным путем раствору 0,2 *моль* натрмалонового эфира в 50 *мл* абсолютного этилового спирта прибавлено по каплям, при перемешивании, 25,5 *г* (0,16 *моль*) 1,1,1-трихлор-2-метилпропена в 30 *мл* абсолютного этилового спирта. Смесь перемешивалась при температуре 80—100° 4 часа и после обычной обработки и сушки была перегнана и из нее выделено два вещества: 1) 22 *г* (49% от теорет.) дихлоризобутенмалонового эфира с т. кип. 136° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,2015; найдено *MR* 65,50; вычислено для $C_{11}H_{16}Cl_2O_4$ *MR* 65,58

Найдено %: C 46,63; 46,62; H 5,70; 5,73; Cl 25,14; 25,01
$C_{11}H_{16}Cl_2O_4$. Вычислено %: C 46,64; H 5,69; Cl 25,05

2) 8 *г* (13% от теорет.) бисдихлоризобутенмалонового эфира с т. пл. 64—64,5° (после перекристаллизации из ацетона)

Найдено %: C 44,50; 44,40; H 5,01; 5,17; Cl 34,61; 34,53
$C_{15}H_{20}Cl_4O_4$. Вычислено %: C 44,33; H 4,96; Cl 34,93

5. Взаимодействие с диэтиламином. Смесь 29 *г* (0,18 *моль*) 1,1,1-трихлор-2-метилпропена и 30 *г* (0,4 *моль*) диэтиламина нагревалась при температуре 100° 8 час. После обычной обработки получено 30 *г* (72% от теорет.) 1,1-дихлор-2-метил-3-диэтиламинопропена-1 с т. кип. 108,5° (41 *мм*),

n_D^{20} 1,4720; d_4^{20} 1,0527; найдено *MR* 52,17; вычислено для $C_8H_{16}NCl_2$ *MR* 52,35

Найдено %: Cl 36,30; 36,50
$C_8H_{15}NCl_2$. Вычислено %: Cl 36,17

Хлоргидрат после перекристаллизации (из ацетона) имеет т. пл. 165,5—166°

Найдено %: N 6,92; 6,41
$C_8H_{16}NCl_3$. Вычислено %: N 6,41

Реакции 1,1,3-трихлор-2-метилпропена-1

6. Взаимодействие с метилцеллозольвом. К раствору 2,3 *г* (0,1 *моль*) металлического натрия в 50 *мл* метилцеллозольва прибавлено 15,9 *г* (0,1 *моль*) 1,1,3-трихлор-2-метилпропена-1. Смесь нагревалась 8 час. при температуре 100° и после обычной обработки и сушки над хлористым кальцием была перегнана. Получено 34 *г* (70,5% от теорет.)

$$CCl_2{=}\underset{|}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-OCH_2-CH_2-OCH_3$$

т. кип. 138,5—139° (80 *мм*); n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 1,1720; найдено *MR* 47,05; вычислено для $C_7H_{12}O_2Cl_2$ F *MR* 47,08. По своим константам вещество является идентичным с веществом, полученным в опыте 8.

В тех же условиях с выходом 76% получен $CCl_2=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2OCH_2CH_2OC_2H_5$ реакцией 1,1,1-трихлор-2-метилпропена-1 с этилцеллозольвом. Т. кип. 146° (65 *мм*); n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 1,1315; найдено *MR* 51,70; вычислено для $C_8H_{14}O_2Cl_2$ F *MR* 51,87.

7. С бромистым натрием. Смесь 32 *г* (0,2 *моль*) 1,1,3-трихлор-2-метилпропена-1, 41,2 *г* (0,4 *моль*) бромистого натрия и 50 *мл* ацетона кипятилась с обратным холодильником 40 час. После обычной обработки органическое масло было высушено и перегнано. Получено 23,5 *г* (58% от теорет.) вещества с т. кип. 97,5° (58 *мм*); n_D^{20} 1,5316; d_4^{20} 1,6548; найдено *MR* 38,09; вычислено для $C_4H_5BrCl_2$ F *MR* 37,70.

Хлоргидрат диэтиламинного производного плавится при 165—165,5°, и смешанная проба с образцом, полученным в опыте 5, депрессии температуры плавления не дает. На основании этого мы приписываем ему строение 1,1-дихлор-2-метил-3-бромпропен-1.

8. Дегидрохлорирование 1,1,2-трихлор-2-метил-3-бром-пропана. К раствору 117 *г* (0,48 *моль*) 1,1,2-трихлор-2-метил-3-бромпропана в 50 *мл* метилцеллозольва при температуре 0—5° и перемешивании был прибавлен раствор 40 *г* (0,6 *моль*) KOH в 75 *мл* метилцеллозольва. После прибавления раствора щелочи смесь перемешивалась 2 часа при комнатной температуре. После обычной обработки, сушки над хлористым кальцием и перегонки получено: а) 57 *г* (57% от теорет.) вещества с т. кип. 97,5° (58 *мм*); n_D^{20} 1,5310; d_4^{20} 1,6547; найдено *MR* 38,10; вычислено для $C_4H_5BrCl_2$ F *MR* 37,70

Найдено %: C 23,67; 23,56; H 2,52; 2,49; Cl 34,97; 34,85
$C_4H_5BrCl_2$. Вычислено %: C 23,56; H 2,47; Cl 34,77

Хлоргидрат диэтиламинного производного плавится при 165—165,5°, и смешанная проба с образцом, полученным в опыте 5, депрессии точки плавления не дает. На основании этого мы приписываем ему строение 1,1-дихлор-2-метил-3-бромпропена-1; б) 11 *г* (11,5% от теорет.)

$$CCl_2=\underset{|}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-O-CH_2-CH_2-OCH_3$$

с т. кип. 139° (80 *мм*); n_D^{20} 1,4678; d_4^{20} 1,1727; найдено *MR* 47,15; вычислено для $C_7H_{12}O_2Cl_2$ *MR* 47,08

Найдено %: C 42,04; 41,83; H 6,13; 5,93
$C_7H_{12}O_2Cl_2$. Вычислено %: C 12,10; H 6,04

Строение этого соединения подтверждается его встречным синтезом (опыт 6).

9. Алкоголиз 1,1,1,2-тетрахлор-2-метил-3-ацетоксипропана. Смесь 23 *г* (0,1 *моль*) 1,1,1,2-тетрахлор-2-метил-3-ацетоксипропана, полученного в опыте 2, 50 *мл* метилового спирта и небольшого количества соляной кислоты кипятилась 6 час. Образовавшийся метилацетат и избыток спирта были отогнаны, и операция была повторена еще раз. Получено 18,5 *г* (88% от теорет.) 1,1,1,2-тетрахлор-2-метил-3-оксипропана, который после двух перекристаллизаций (из петролейного эфира) имеет т. пл. 204—204,5°

Найдено %: C 22,72; 22,83; H 2,89; 2,97
$C_4H_6Cl_4O$. Вычислено %: C 22,66; H 2,85

10. Хлорирование 1,1-дихлор-2-метил-3-ацетоксипропена. В раствор 41 *г* (0,22 *моль*) 1,1-дихлор-2-метил-3-ацетоксипропена в 50 *мл* четыреххлористого углерода пропущен при температуре 60—70° ток сухого хлора до прекращения привеса. Смесь была обработана обычным образом и перегнана. Получено 30,5 *г* (60,5%) вещества с т. кип. 117—118° (12 *м*); n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 1,4478.

Полученное вещество идентично с веществом, полученным в опыте 2, и представляет собой 1,1,1,2-тетрахлор-2-метил-3-ацетоксипропан. Алкоголизом полученного ацетата получен спирт с т. пл. 204—204,5°, и смешанная проба с образцом, полученным в опыте 9, депрессии температуры плавления не дает.

ВЫВОДЫ

1. Изучено присоединение бромистого водорода к 1,1,1-трихлор-2-метилпропену в присутствии перекиси бензоила. Полученные результаты показывают, что в данной реакции имеет место изомеризация радикала (III) в радикал (IV)

$$\underset{\text{(III)}}{CCl_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\cdot}{\underset{|}{C}}}-CH_2X} \rightarrow \underset{\text{(IV)}}{\dot{C}Cl_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}Cl-CH_2X},$$

где X = Br, Cl.

2. Изучено электрофильное присоединение хлора к 1,1,1-трихлор-2-метилпропену в среде уксусной кислоты. Найдено, что присоединение прошло против правила Марковникова, подчиняясь ориентации, оказываемой трихлорметильной группой.

3. 1,1,1-Трихлор-2-метилпропен взаимодействует с бензолом, толуолом и с нуклеофильными реагентами, натрмалоновым эфиром и диэтиламином с аллильной перегруппировкой.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. М. Захаркин, Успехи химии 25, 665 (1956).
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. Н. Кост, Докл. АН СССР 113, 828 (1957).
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Р. Г. Петрова и А. Б. Терентьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 657.
4. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин и А. Б. Белявский, Ж. общ. химии 26, 1070 (1956).
5. A. O. Rogers, R. E. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1027 (1936).
6. Л. И. Захаркин и В. В. Корнева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1344.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. Е. БОРИСОВ и И. С. САВЕЛЬЕВА

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ К ТОЛАНУ

Мы исследовали реакцию присоединения триалкилалюминия к замещенному ацетилену на примере триэтилалюминия и толана. Эквимолекулярные количества триэтилалюминия и 1,2-дифенилацетилена реагируют при 100—120°, образуя жидкий 1,2-дифенилбутен-1 с т. кип. 108—109,5° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,5965, с выходом ~40%, кристаллический 1,2,3,4-тетрафенилбутадиен-1,3 с т. пл. 183—184° и два изомера 1,2,3,4-тетрафенилгексадиена-1,3, плавящиеся при 91—92° и при 129—130°; их можно разделить кристаллизацией или хроматографией на окиси алюминия, применяя в качестве растворителя петролейный эфир и бензол.

Образование 1,2-дифенилбутена-1 можно представить схемой:

$$C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5 + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow C_6H_5(C_2H_5)-C=C(C_6H_5)Al(C_2H_5)_2$$

$$C_6H_5(C_2H_5)C=C(C_6H_5)Al(C_2H_5)_2 + 3CH_3OH \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5(C_2H_5)C=CHC_6H_5 + Al(OCH_3)_3 + 2C_2H_6.$$

Оба стереоизомерные 1,2,3,4-тетрафенилгексадиены-1,3, плавящиеся при 91—92° и 129—130°, возникают, по всей вероятности, вследствие вторичного процесса

$$C_6H_5(C_2H_5)C=C(C_6H_5)Al(C_2H_5)_2 + C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_2H_5)(C_6H_5)C=C(C_6H_5)-(C_6H_5)C=C(C_6H_5)Al(C_2H_5)_2$$

$$(C_2H_5)(C_6H_5)C=C(C_6H_5)-(C_6H_5)C=C(C_6H_5)Al(C_2H_5)_2 \xrightarrow{+3CH_3OH}$$

$$\rightarrow (C_2H_5)(C_6H_5)C=C(C_6H_5)-(C_6H_5)C=CH(C_6H_5) + Al(OCH_3)_3 + 2C_2H_6$$

Для определения конфигурации полученного таким путем 1,2-дифенилбутена-1 мы синтезировали оба возможных стереоизомера следующим путем. Жидкий стереоизомер с т. кип. 112,5—115° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5885; d_4^{20} 1,0075; найдено *MR* 69,45; вычислено *MR* 68,7 был получен дегидратацией этилфенилбензилкарбинола (Сабатье и Мюра, т. кип. 294—295°; n_D^{18}1,5930; d_0^{18} 1,0124 [1]), а твердый стереоизомер, плавящийся при 56,5—57,5°, синтезирован нагреванием этилфенилбензилхлорметана с пиридином [2]. Был измерен их инфракрасный спектр поглощения. Полученный таким путем, а также из триэтилалюминия и толана жидкий изомер имел характерную полосу ИКС 1586 $см^{-1}$, а твердый изомер — 1605 $см^{-1}$. На основании этих данных жидкое вещество следует, по всей вероятности, считать цис-изомером, а твердому приписать транс-конфигурацию.

Таким образом, присоединение триэтилалюминия к толану есть реакция цис-присоединения и, следовательно, течет так же, как и реакция диизобутилалюминийгидрида с толаном [3] и диэтилацетиленом [4].

Попытка установить конфигурации обоих 1,2,3,4-тетрафенилгексадиенов-1,3, которых может быть три, путем измерения инфракрасного спектра поглощения, не удалась: оба соединения (т. пл. 91—92° и 129—130°) имеют одни и те же характерные частоты поглощения 1580 $см^{-1}$ и 1604 $см^{-1}$. Образование 1,2,3,4-тетрафенилбутадиена-1,3 можно отнести за счет наличия примеси в триэтилалюминии диэтилалюминийгидрада, реагирующего с толаном по схеме [3]:

$$C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5+HAlR_2\rightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle \quad\diagdown AlR_2}{C(C_6H_5)}\xrightarrow{R'OH}$$

$$\rightarrow C_6H_5-\underset{\diagup\atop H}{C}=\underset{\diagdown\atop H}{C}-C_6H_5+Al(OR')_3+2HR$$

Только одна этильная группа в триэтилалюминии вступает в реакцию с толаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие триэтилалюминия с дифенилацетиленом. 6,02 *г* (0,0339 *моль*) дифенилацетилена и 9,64 *г* (0,0845 *моль*) триэтилалюминия перемешивались в атмосфере азота при 110—120° в течение 6 час. Реакционная масса при охлаждении разлагалась 30 *мл* метанола, а затем 10 *мл* воды. Выпавший при этом осадок отфильтрован, промыт эфиром, а затем смешан с 100 *мл* бензола и нагрет для отделения продукта реакции от гидроокиси алюминия. После испарения части бензольного фильтрата из раствора выделились кристаллы, которые после двукратной перекристаллизации из бензола плавились при 183,5—184,5°. Литературные данные [5]: т. пл. 183—184°. Дальнейшая перекристаллизация температуры плавления не изменила. Получено 1,73 *г* вещества (28% от теорет.). Найдено %: C 93,76; 93,85; H 6,24; 6,30; $C_{28}H_{22}$. Вычислено %: C 93,81; H 6,19. Найден мол. вес 345,8; 366,4 (криоскопически); 368,7 (по Расту); вычислен для $C_{28}H_{22}$ мол. вес 358,5.

Таблица

№ по пор.	Исходные вещества			Продукты реакции							
	триэтилалюминий в *г*	дифенилацетилен в *г*	соотношения в молях $(C_2H_5)_3Al$ $C_6H_5C\equiv CC_6H_5$	1,2-дифенилбутен-1, т. кип. 108—109,5° (0,5 *мм*)		1,2,3,4-тетрафенилбутадиен-1,3, т. пл. 184°		1,2,3,4-тетрафенилгексадиен-1,3, т. пл. 130°		1, 2, 3, 4-тетрафенилгексадиен-1, 3, т. пл. 92°	
				выход		выход		выход		выход	
				в *г*	в %	в *г*	в %	в *г*	в %	в *г*	в %
1	9,64	6,02	2,5 : 1	1,67	23,7	1,73	28,5	0,12	1,9	0,29	4,4
2	24,12	15,1	2,5 : 1	Не выделялся		0,83	5,5	Не выделялись			
3	5,93	9,25	1 : 1	4,17	39,6	0,46	4,94	0,5	5	0,34	3,5
4	9,65	15,0	1 : 1	7,41	42,1	0,85	5,6	2,3	14,1	Не определялся	
5	4,72	15,1	1 : 2	6,8	35,5	0,12	0,85	0,52	2,5	1,8	11

Выделившееся из водно-спиртового раствора масло отделено, а раствор экстрагирован эфиром. Соединенное вместе с эфирной вытяжкой масло промыто 3%-ным раствором соды, водой и высушено хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток перегнан, при этом в приемник собрана фракция, кипящая при 108—109,5° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,5965; выход 1,67 *г*, 24%

Найдено %: C 92,41; 92,33; H 7,31; 7,37
$C_{16}H_{16}$. Вычислено %: C 92,22; H 7,74

Найден мол. вес 195,4 (криоскопически); вычислен для $C_{16}H_{16}$ мол. вес 208,3.

Кристаллизацией твердого остатка, оставшегося от перегонки, из четыреххлористого углерода (или ацетона) выделено кристаллическое вещество с т. пл. 129—130°; оно люминесцирует синим при облучении УФ-светом

Найдено %: C 93,14; 93,41; H 6,78; 6,77
$C_{30}H_{26}$. Вычислено %: C 93,22; H 6,78

Найден мол. вес 375,0 (по Расту). Вычислен для $C_{30}H_{26}$ мол. вес 386,5.

После упаривания последнего фильтрата и перекристаллизации остатка из этанола выделено кристаллическое вещество, которое после неоднократной кристаллизации неизменно плавилось при 91—92° (см. в таблице опыты № 1, 3, 5)

Найдено %: C 93,19; 93,39; H 6,70; 6,82
$C_{30}H_{26}$. Вычислено %: C 93,22; H 6,78

Найден мол. вес 389,3 (по Расту); вычислен для $C_{30}H_{26}$ мол. вес 386,5.

Продукт люминесцирует синим при облучении его УФ-светом.

ВЫВОДЫ

1. Триэтилалюминий и 1,2-дифенилацетилен реагируют при 110—120°, образуя 1,2-дифенилбутен-1, два геометрических изомера 1,2,3,4-тетрафенилгексадиена-1,3 с т. пл. 91—92° и 129—130° и небольшое количество 1,2,3,4-тетрафенилбутадиена-1,3.

2. На основании ИК-спектра поглощения жидкому 1,2-дифенилбутену-1 приписана цис-конфигурация, а кристаллическому изомеру приписана транс-конфигурация.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
24.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sabatier, M. Murat, Ann. Chim. et de Phys. (9) 4, 291 (1915).
2. A. Klages, S. Heilmann, Ber. 37, 1453 (1904).
3. K. Ziegler, Angew. Chemie 68, 721 (1956).
4. G. Wilke, H. Müller, Ber. 89, 444 (1956).
5. A. Орехов, Ber. 47, 93 (1914).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

Б. А. АРБУЗОВ и В. М. ЗОРОАСТРОВА

ЭФИРЫ ФОСФОРНОЙ И ТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

СООБЩЕНИЕ 2. АЛКИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫМИ ФОСФОРНОЙ И ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТ

В предыдущем сообщении [1] нами был описан ряд эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот, содержащих пиримидиновый и имидометилурациловый радикалы. Соединения с пиримидиновыми радикалами получались нами действием хлорангидридов диэтилфосфорной и диэтилтиофосфорной кислот на щелочные или серебряные соли пиримидинов. Соединения с имидоурациловым радикалом были получены только через серебряную соль имидометилурацила (через Na-соль получить эфир фосфорной кислоты не удавалось). Все полученные соединения оказались биологически активными веществами. Испытания на инсектицидность на амбарном долгоносике и на токсичность на мышах показали, что они являются довольно сильными инсектицидами с различной степенью токсичности.

В развитие работы по синтезу и изучению свойств эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот с гетероциклическими радикалами нам казалось интересным получить соединения, содержащие в своем составе тиазиновую, бензоксазольную и бензтиазольную группировки, и изучить их биологические свойства. Однако при действии хлорангидрида диалкилфосфорной кислоты на калиевые соли 4,6,6-триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиола, 2-меркаптобензоксазола и 2-меркаптобензтиазола вместо ожидаемых эфиров фосфорной кислоты нами были получены продукты алкилирования тиолов.

Алкилирование хлорангидридами диалкилфосфорных кислот было впервые наблюдено Арбузовым и Луговкиным в 1951 г. [2] на примерах карбазола, дифениламина, анилина, β-нафтиламина и α-аминопиридина. В результате взаимодействия калиевой соли 4,6,6-триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиола с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты был получен с выходом 45,8% от теорет. продукт этилирования 4,6,6-триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиола с т. кип. 91—92 (3 *мм*); d_0^{20} 1,0497; n_D^{20} 1,5518; найдено *MR* 61,23; вычислено *MR* 59,65. Для идентификации полученного соединения последнее было синтезировано нами взаимодействием калиевой соли 4,6,6-триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиола с йодистым этилом. Получен продукт с т. кип. 84° (1 *мм*); d_0^{20} 1,0505; n_D^{20} 1,5542. Как видно, по физическим константам оба продукта оказались идентичными.

Реакцией К-соли 4,6,6-триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиола с хлорангидридом диизобутилфосфорной кислоты был получен в менее чистом виде изобутиловый эфир тиола. Следовательно, и в этом случае произошло алкилирование 4,6,6-триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиола.

Взаимодействием К-соли 2-меркаптобензоксазола с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты вместо эфира тиофосфорной кислоты был получен также продукт алкилирования с т. кип. 114—115° (4,5—5 *мм*); d_0^{20} 1,1837; n_D^{20} 1,5940; найдено *MR* 51,15; вычислено *MR* 50,36; выход 64,7% от теорет. Этот же продукт алкилирования был получен нами и

при реакции дисульфида бензоксазола (77,4% от теорет.) и бензоксазолсульфенилхлорида с триэтилфосфитом (36% от теорет.).

При нагревании К-соли 2-меркаптобензтиазола с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты с хорошим выходом (72% от теорет.) был получен этиловый эфир 2-меркаптобензтиазола с т. пл. 27—28°. Литературные данные: т. пл. 26°. Последний продукт с высоким выходом (83,7% от теорет.) получен также при взаимодействии дисульфида бензтиазола с триэтилфосфитом и с выходом 41,3% от теорет.— при взаимодействии дисульфида бензтиазола с этиловым эфиром этиленгликольфосфористой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,6,6-Триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиол получался конденсацией окиси мезитила с дитиокарбаматом аммония [3]. После перекристаллизации из смеси эфир—петролейный эфир продукт плавился при 97—99°. Литературные данные: т. пл. 96—97°.

Калиевая соль 4,6,6-триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиола получена действием 1 *моль* едкого кали в растворе абсолютного этилового спирта. После удаления спирта в вакууме на водяной бане соль высушивалась сначала в вакууме, затем в сушильном шкафу при 110—120° в течение2 час.

1. Взаимодействие К-соли 4,6,6-триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиола с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты. К суспензии 41,5 *г* К-соли 4,6,6-триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиола в 120 *мл* сухого бензола было прилито 33,88 *г* хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты (1 *моль* на 1 *моль* тиола). Без нагревания реакция не происходила. Реакционная смесь нагревалась с обратным холодильником на масляной бане и механически перемешивалась в течение 5 час. Получен однородный на вид раствор красно-оранжевого цвета с очень тонкой взвесью хлористого калия. Последний был отделен центрифугированием. Фильтрат был перегнан в вакууме из колбы Арбузова. Выделенная фракция с т. кип. 103° (3 *мм*) в количестве 33 *г* перегонялась еще раз на колонке в 8 теоретических тарелок (7 : 1). Получен продукт, кипящий при 91—92° (3 *мм*); d_0^{20}1,0497; n_D^{20} 1,5518; найдено *MR* 61,23; вычислено *MR* 59,65; выход 19 *г*, или 45,8% от теорет. Продукт—маслянистая, слегка желтоватая жидкость, растворимая в обычных органических растворителях и нерастворимая в воде

Найдено %: S 31,72; 31,96
$C_9H_{15}S_2N$. Вычислено %: S 31,86

По данным анализа вещество представляет собой продукт этилирования 4,6,6-триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиола. Продукт реагирует с йодной ртутью; при нагревании 1 *моль* тиоэфира с 1 и 2 *моль* HgJ_2 последняя растворяется в эфире, образуя очень густую массу, которую не удается закристаллизовать.

6 *г* К-соли 4,6,6-триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиола и 5,4 *г* йодистого этила кипятились с обратным холодильником в 30 *мл* сухого бензола 2 часа. При перегонке продуктов реакции получено 2,8 *г* вещества с т. кип. 84° (1*мм*); n_D^{20} 1,5542; d_0^{20} 1,0505; найдено *MR* 61,4.

2. Взаимодействие К-соли 4,6,6-триметил-6Н-1,3-тиазин-2-тиола с хлорангидридом диизобутилфосфорной кислоты. 16,7 г К-соли в 50 *мл* сухого толуола было смешано с 16,7 *г* хлорангидрида диизобутилфосфорной кислоты (1 *моль* на 1 *моль* хлорангидрида). При обыкновенной температуре реакция не наступала. При нагревании до кипения растворителя почти вся соль перешла в раствор. Как и в опыте 1, получен раствор красно-оранжевого цвета с тонким коллоидальным осадком. Нагревание продолжалось 2 часа. После прибавления к реакционной смеси 4—5 капель воды осадок был отцентрифугирован. Фильтрат неоднократно перегонялся в вакууме. Выделена фракция с т. кип. 99—101° (3—3,5 *мм*);

4,3 *г*; n_D^{20} 1,5370; d_0^{20} 1,0032; найдено *MR* 71,36; вычислено *MR* 68,88. Вещество — желтая маслянистая жидкость, по виду напоминающая продукт, полученный в опыте 1, не содержит фосфора

Найдено %: S 23,69; 23,8
$C_{11}H_{19}NS_2$. Вычислено %: S 27,9

По данным анализа, полученный продукт является загрязненным тиоэфиром. Подобно первому соединению реагирует при нагревании с йодной ртутью. Кристаллических продуктов с HgJ_2 выделить не удалось.

3. Взаимодействие К-соли 2-меркаптобензоксазола с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты. 2-меркаптобензоксазол получен конденсацией *о*-аминофенола с ксантогенатом калия: т. пл. 193—195°. Литературные данные [4]: т. пл. 195°. Калиевая соль 2-меркаптобензоксазола получена действием едкого кали в растворе абсолютного этилового спирта. Последний отгонялся в вакууме досуха. Соль представляла собой чешуйчатые блестящие кристаллы, слегка окрашенные в сероватый цвет.

9,45 *г* калиевой соли 2-меркаптобензоксазола и 8,6 *г* хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты кипятились с обратным холодильником при механическом перемешивании в 50 *мл* сухого ацетона 5 час. После стояния в течение ночи смесь центрифугировалась; жидкая часть перегонялась в вакууме. Выделен продукт с т. кип. 114—115° (4,5—5 *мм*); 4,6 *г* (64,7% от теорет.); d_0^{20} 1,1837; n_D^{20} 1,5940; найдено *MR* 51,15; вычислено *MR* 50,36. Вещество — маслянистая бесцветная жидкость со своеобразным запахом. Растворяется в органических растворителях, нерастворяется в воде; не содержит фосфора

Найдено %: S 17,28; 17,31
C_9H_9NSO. Вычислено %: S 17,80

По данным анализа полученное вещество является этиловым эфиром 2-меркаптобензоксазола.

4. Взаимодействие дисульфида бензоксазола с триэтилфосфитом. Дисульфид бензоксазола был получен окислением 2-меркаптобензоксазола 5%-ной перекисью водорода в среде ледяной уксусной кислоты при 3—6°. Для выделения продукта реакции смесь выливалась в холодную воду, выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из смеси спирта и воды. Получены светло-желтые иглы с т. пл. 112—113°

Найдено %: S 21,17; 21,27; Найден мол. в. 293,8
$C_{14}H_8N_2O_2S_2$. Вычислено %: S 21,36; Вычислен мол. в. 300,2

В колбу Арбузова помещалось 18 *г* дисульфида и 30 *мл* сухого ксилола. К смеси из капельной воронки было прибавлено 19,9 *г* триэтилфосфита из расчета 2 *моль* фосфита на 1 *моль* дисульфида. Происходила экзотермическая реакция: температура смеси достигала 73°. По окончании прибавления триэтилфосфита смесь нагревалась на водяной бане 1 час, затем перегонялась в вакууме. Получена фракция, кипящая в широких температурных интервалах 72—112° (1,5 *мм*), в количестве 21,5 *г* (в остатке 8 *г* коричневой густой массы). Последняя была перегнана на колонке в 8 теоретических тарелок при 4 *мм*. Выделен продукт с т. кип. 112° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5945; d_0^{20}1,1840; выход 16,5 *г*, или 77,4% от теорет.

5. Взаимодействие 2-бензоксазолсульфенилхлорида с триэтилфосфитом. Бензоксазолсульфенилхлорид был получен в растворе толуола следующим образом: к 5 *г* дисульфида, растворенного в 50 *мл* сухого толуола и охлажденного до —15°, был прилит также охлажденный до —13—15° толуол, содержащий 1,1—1,2 *г* хлора (1 *моль* хлора на 1 *моль* дисульфида). Содержимое реакционной колбы окрасилось в ярко-желтый цвет, на дно выпал небольшой, желтого цвета осадок. К полученному раствору сульфенилхлорида при температуре —10—13° по каплям прибавлялся триэтилфосфит, при этом раствор сульфенилхлорида обесцвечивался.

После того как реакционная смесь приняла комнатную температуру, она была перегнана в вакууме. В результате двукратной перегонки выделена фракция с т. кип. 106—107° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5965; d_0^{20}1,1856; 2,15 *г*, или 36% от теорет. По физическим данным выделенное вещество идентично полученным в опытах 1 и 2.

6. **Взаимодействие калиевой соли 2-меркаптобензтиазола с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты.** К суспензии 16,2 *г* K-соли 2-меркаптобензтиазола в 60 *мл* сухого толуола был прилит хлорангидрид диэтилфосфорной кислоты 12,6 *г* (1 *моль* на 1 *моль* соли). Без нагревания реакция не происходила. Смесь нагревалась с обратным холодильником 1 час. Получена прозрачная оранжево-красная коллоидальная масса. После добавления 1 *мл* воды осадок свернулся; он был отделен центрифугированием. Продукты реакции перегонялись из колбы Арбузова 2 раза. Получена фракция с т. кип. 134°(3 *мм*) в количестве 10 *г*, или 72% от теорет. При потирании стеклянной палочкой вещество закристаллизовалось; т. пл. 27—28

Найдено %: S 32,83
$C_9H_9S_2N$. Вычислено %: S 32,85

Продукт не содержал фосфора. По данным анализа полученное вещество является этиловым эфиром 2-меркаптобензтиазола. Литературные данные [5]: т. пл. 26°.

7. **Взаимодействие дисульфида бензтиазола с триэтилфосфитом.** К 10,8 *г* дисульфида бензтиазола в 50 *мл* сухого ксилола по каплям приливался фосфит (10,8 *г*) в расчете 2 *моль* фосфита на 1 *моль* дисульфида. Реакция сопровождалась сильным разогреванием. Осадок дисульфида быстро исчез. Получен прозрачный, красного цвета раствор. Последний перегонялся в вакууме из колбы Арбузова. Получены фракции: I — с т. кип. 41—134° (3 *мм*); 1,6 *г* и II — с т. кип. 134° (3 *мм*); 10,8 *г* (или 83,7% теорет.); n_D^{20} 1,6330. Фракция II после «заражения» кристаллами продукта, полученного в опыте 6, закристаллизовалась (т. пл. 26—27°).

8. **Взаимодействие дисульфида бензтиазола с этиловым эфиром этиленгликольфосфористой кислоты.** К суспензии 20,6 *г* дисульфида в 70 *мл* сухого ацетона был прибавлен по каплям этиловый эфир этиленгликольфосфористой кислоты (17 *г*). Происходила реакция с сильным разогреванием. Как и в предыдущих опытах, весь дисульфид растворился с образованием красного раствора. При перегонке его выделен продукт, с т. кип. 130—137 (3 *мм*), в количестве 10 *г* (41,3% от теорет.), который целиком закристаллизовался после внесения кристаллика вещества из опыта 7 (температура плавления после промывания петролейным эфиром 26—27°).

ВЫВОДЫ

1. При действии хлорангидрида диалкилфосфорной кислоты на K-соли 4,6,6-триметил-6H-1,3-тиазин-2-тиола, 2-меркаптобензоксазола и 2-меркаптобензтиазола получены с хорошим выходом продукты их алкилирования.

2. Продукты алкилирования тиола образуются также с хорошим выходом при действии триалкилфосфитов на дисульфиды вышеупомянутых гетероциклов.

Химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
15.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1331.
2. Б. П. Луговкин и Б. А. Арбузов, Ж. общ. химии **22**, 2041 (1952).
3. J. E. Jansen, R. A. Mathes, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2866 (1955).
4. Сб. «Синтезы органических препаратов» 4, 1953, стр. 298, М, ИЛ.
5. И. Хейльброн, Словарь органических соединений **2**, 1949, стр. 568, М, ИЛ.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Х. И. КОНДРАТЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 8. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭФИРОВ МЕТИЛ-α-НАФТИЛСИЛАНДИОЛА

В одном из наших сообщений [1] было описано получение некоторых производных метил-α-нафтилсиландиола. Целью настоящей работы являлись синтез и изучение эфиров силандиолов и низкомолекулярных силоксанов. Наиболее общими способами получения таких эфиров являются следующие:

1. Взаимодействие дигалоидсиланов с алкоголятами

$$\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>SiCl_2 + 2RONa \rightarrow \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>Si(OR)_2 + 2NaCl$$

(R — алкил или арил)

2. Взаимодействие дигалоидсиланов и спиртов [2—5]

$$\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>SiCl_2 \xrightarrow{2ROH} \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>Si(OR)_2$$

$$\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>SiCl_2 \xrightarrow{ROH} \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>Si\!\!<\!\begin{matrix} OR \\ Cl \end{matrix} \xrightarrow{HOH} \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>Si\!\!<\!\begin{matrix} OR \\ OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\overset{OR}{\overset{|}{Si}} - O - \overset{OR}{\overset{|}{Si}}\!\!<\!\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$$

3. Частичный гидролиз полных эфиров силандиолов (в нейтральной, кислой или щелочной среде), приводящий к образованию эфиров низко- или высокомолекулярных силоксанов [6—11]

$$\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>Si(OR)_2 \xrightarrow{+H_2O} RO\overset{R'}{\underset{R''}{Si}} - OH \xrightarrow{-H_2O} RO\overset{R'}{\underset{R''}{Si}} - O\overset{R'}{\underset{R'}{Si}}OR \xrightarrow{HOH}$$

$$\rightarrow RO\overset{R'}{\underset{R''}{Si}} - O - \overset{R'}{\underset{R''}{Si}} - OH \rightarrow R - (O\overset{R'}{\underset{R''}{Si}})_n - OR$$

Основываясь на описанном в литературе методе получения эфиров поликремневых кислот со спиртами [12—13] и на предположении о возможности аналогичной реакции между спиртами и силанолами [14], мы решили исследовать не описанную в литературе реакцию спиртов с силандиолами, имеющую теоретический и практический интерес. Ароматические силандиолы, обладающие слабо кислыми свойствами, должны реагировать со спиртами без катализаторов. Это предположение мы проверили на примере метил-α-нафтилсиландиола и бутилового спирта.

В результате были синтезированы: дибутиловый эфир метил-α-нафтилсиландиола (I); дибутиловый эфир дисилоксана (II); дибутиловый

эфир трисилоксана (III) и неполный бутиловый эфир тетрасилоксана (IV)

$$n\text{-}C_4H_9-O\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}-OC_4H_9 \qquad \text{(I)}$$

$$n\text{-}C_4H_9-O-\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}-OC_4H_9 \qquad \text{(II)}$$

$$n\text{-}C_4H_9-O\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}-OC_4H_9 \qquad \text{(III)}$$

$$n\text{-}C_4H_9O\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}-OH \qquad \text{(IV)}$$

Все эти соединения получаются одновременно при взаимодействии силандиола и спирта по схеме:

$$HO\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}OH \xrightarrow{+C_4H_9OH} HO\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}OC_4H_9 \xrightarrow{C_4H_9OH} C_4H_9O\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-OC_4H_9+H_2O \qquad \text{(I)}$$

$$HO\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}OH \xrightarrow{+C_4H_9OH} HO\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}\,O\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}OR \xrightarrow{+C_4H_9OH} C_4H_9O\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-OC_4H_9+H_2O \qquad \text{(II)}$$

$$C_4H_9O\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}OH + HO\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-OC_4H_9 \rightarrow C_4H_9O\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-OC_4H_9+H_2O \qquad \text{(III)}$$

$$C_4H_9O\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-OH + HO\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow C_4H_9O\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-O\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-O\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-O\underset{\alpha\text{-}C_{10}H_7}{\overset{CH_3}{Si}}-OH+H_2O \qquad \text{(IV)}$$

Выходы указанных продуктов зависят от температуры, порядка смешения, соотношения исходных компонентов, времени их взаимодействия, и, кроме того, оказалось, что большую роль играет давление. Для идентификации продуктов и сравнительной характеристики методов получения эфиров указанные вещества получались и некоторыми старыми способами. Так, соединение (I) было приготовлено из метил-α-нафтилдихлор-

силана и бутилата натрия (выход 80—85%), а также из бутилового спирта (выход 60%). При проведении последнего синтеза установлено, что выход значительно повышается, если удалять хлористый водород при помощи вакуума. Если пользоваться рекомендуемыми для этой цели нагреванием, просасыванием сухого воздуха или нейтрального газа [9], то ди-н.бутиловый эфир метил-α-нафтилсиландиола при этих условиях (при недостаточном удалении HCl и H_2O) легко разрушается с выделением нафталина и образованием сложной смеси других веществ. Выходы целевого продукта при этом резко снижаются. Продукт (II) был получен, исходя из метил-α-нафтилдихлорсилана и н. бутилата натрия (выход 5—6%), при действии н. бутилового спирта (выход 11%) и при частичном гидролизе ди-н.бутилового эфира метил-α-нафтилсиландиола; выход ~4%. Эта реакция проводилась в присутствии слабой щелочи в условиях гидролиза диэтоксидиметилсилана [11]. Метод гидролиза в нейтральной среде [9] в нашем случае оказался совершенно непригодным ввиду большой стойкости ди-н. бутилового эфира метил-α-нафтилсиландиола по отношению к воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение метил-α-нафтилдихлорсилана. Метил-α-нафтилдихлорсилан готовился по способу, описанному нами ранее [1], исходя из литийнафтила и метилтрихлорсилана. Синтезированный продукт имел т. кип. 123—125° (1,5 *мм*); d_4^{20} 1,2357; n_D^{20} 1,6026. По нашим предыдущим данным [1]: т. кип. 123—125° (1,5 *мм*); d_4^{20} 1,2370; n_D^{20} 1,6028. По другим литературным данным [15]: т. кип. 122° (1 *мм*); d_4^{20} 1,2330; n_D^{20} 1,6025.

Получение метил-α-нафтилсиландиола и низкомолекулярных продуктов его конденсации. Гидролиз метил-α-нафтилдихлорсилана проводился в присутствии окиси магния. В реакционный сосуд помещали 125 *мл* воды, 0,14 *моль* окиси магния, 130 *мл* серного эфира и из капельной воронки при температуре 0° в течение 1,5 часа приливали 31 *г* метил-α-нафтилдихлорсилана. После гидролиза отделили эфирный слой, промыли его водой, отогнали эфир под вакуумом и очистили от нафталина и следов других примесей петролейным эфиром. Выделено технического метил-α-нафтилсиландиола 23,2 *г* (88,4% от теорет.).

Этерификация метил-α-нафтилсиландиола и продуктов его конденсации $H(OSi(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7))_n—OH$ н.бутиловым спиртом

Опыт 1. К полученной смеси 23,2 *г* $(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)Si(OH)_2 + H(OSi(CH_3)(C_{10}H_7))_n—OH$ добавили 108 *г* н.бутилового спирта, и реакционную смесь подвергли разгонке. Бутиловый спирт и воду отогнали при обыкновенном давлении, а остаток фракционировали под вакуумом. Результаты разгонок приводятся в табл. 1 (опыт № 1), а полученные данные физических констант и результаты анализа на содержание C, H, Si — в табл. 2 (опыт № 1).

Из данных элементарного анализа состава, определения молекулярного веса и самого синтеза выделенных веществ следует, что разогнанные продукты опыта № 1 отвечают индивидуальным соединениям: фракция I — ди-н.бутиловому эфиру метил-α-нафтилсиландиола

$$n\text{-}C_4H_9OSi(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)—OC_4H_9 \quad (I)$$

Таблица 1

Результаты разгонок продуктов этерификации н.бутиловым спиртом

№ опыта	Фракции	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	Количество в *г*	Соотношение в %	Примечание
1	I	196—204 (14—15)	5,1	20,3	Жидкий маслянистый продукт
	II	204—296 (14—15)	2,2	8,8	
	III	296—312 (14—15)	8,7	37,7	Жидкость типа глицерина
	IV	348—352 (14—15)	6,7	26,7	
		(14—15)	2,3	9,2	Очень вязкий продукт
2	I	202—204 (14—15)	5,2	8,8	Жидкий маслянистый продукт
	II	238—288 (14—15)	0,7	1,4	
	III	306—308 (14—15)	15,0	25,5	Жидкость типа глицерина
	IV	308—367 (14—15)	2,6	4,4	
	V	367—384 (14—15)	31,3	53,3	Очень вязкий полутведый продукт
	Остаток		0,7		

фракция III — симм.-ди (метил-α-нафтилбутоксисилоксану)

$$n\text{-}C_4H_9OSi(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7) - O - Si(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7) - OC_4H_9, \quad (\ldots$$

фракция IV — триметил-1,3,5-три-α-нафтил-1,3-5-дибутоксп-1,5-трислоксану

$$n\text{-}C_4H_9OSi(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7) - O - Si(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7) - O - Si(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7) - OC_4H_9 \quad (I\ldots$$

Выделенные соединения (I), (II), (III) представляют собой подвижные маслянистые довольно термостойкие вещества, которые растворим в обычных органических растворителях, нерастворимы в воде. При нгревании с водой до температуры ее кипения — стойки, при взаимодествии с минеральными кислотами распадаются с выделением нафталин со щелочами, особенно при нагревании, гидролизуются с выделениспирта. Продукты фракции (II) являются смесью соединений (I) и (II

Опыт 2. Гидролиз метил-α-нафтилдихлорсилана проводили, к и в первом опыте, но исходные продукты взяты в удвоенном количестПри этерификации

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \alpha\text{-}C_{10}H_7 \end{matrix} > Si(OH)_2 \quad \text{и} \quad H(OSi(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7))_n - OH$$

бутиловым спиртом относительное количество последнего уменьшив 4 раза. Результаты разгонок сведены в табл. 1 (опыт № 2). Из даннразгонки следует, что полученные продукты по температурам кипенсоответствуют: фракция I с т. кип. 202—206° (14—15 *мм*)

$$n\text{-}C_4H_9OSi(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7) - OC_4H_9;$$

Таблица 2

Физические свойства и анализ состава н.бутиловых эфиров метил-α-нафтилсилан- и силоксандиолов

№ опыта	Фракции	Формула	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d^{20}	Мол. вес		Найдено в %			Вычислено в %		
						найдено	вычислено	C	H	Si	C	H	Si
1	I	$n\text{-}C_4H_9OSi(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(CH_3)-OC_4H_9$	196—204 (14—15) 168—170 (2—2 ½)	1,5270	0,9987	340 325	316,5	72,20 72,00	9,10 8,99	8,77 8,57	72,10	8,91	8,87
1	III	$n\text{-}C_4H_9OSi(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(CH_3)-O-Si(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(CH_3)-OC_4H_9$	297 312 (14—15) 238—244 (2)	1,5695	1,0730	484 509	502,7	71,35 71,43	7,39 7,46	10,96 11,15	71,67	7,61	11,18
1	IV	$n\text{-}C_4H_9-OSi(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(CH_3)-OSi(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(CH_3)-O-Si(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(CH_3)-OC_4H_9$	348 352 (14—15) 297—304 (1,5—2)		1,1183	628 653	688,9	71,16 71,12	6,88 6,66	12,12 12,25	71,47	7,02	13,24
2	V	$n\text{-}C_4H_9OSi(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(CH_3)-O-Si(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(CH_3)-O-Si(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(CH_3)-OSi(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(CH_3)-OH$	367—384 (14—15) 334—344 (1,5—2)		1,1448	784 776	818	70,62 70,43	5,98 5,98	14,02 14,36	70,38	6,15	13,71

фракция III с т. кип. 306—308° (14—15 *мм*)

$$n\text{-}C_4H_9OSi(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)-O-Si(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)-OC_4H_9, \qquad (II)$$

фракции с т. кип. 348—352° (15 *мм*), отвечающей составу

$$C_4H_9OSi(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)-O-Si(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)-O-Si(CH_3)(C_{10}H_7)-OC_4H_9, \qquad (III)$$

почти не получилось.

Относительные выходы выделенных продуктов (I), (II) и (III) в условиях этого опыта получились значительно меньшими. Основным продуктом является фракция V с т. кип. 367—384° (14—15 *мм*). После повторной разгонки продукт имел т. кип. 334—344° (1,5—2 *мм*). По молекулярному весу и элементарному анализу продукт этой фракции отвечает составу тетраметил-1,3,5,7-тетра-α-нафтил-1,3,5,7-бутокси-1-тетрасилоксанола-7

$$n\text{-}C_4H_9OSi(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)-O-Si(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)-O-Si(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)-O-Si(CH_3)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)-OH \qquad (IV)$$

(табл. 2, опыт № 2; фр. V).

Полученный продукт представляет собой слабо-желтого цвета, очень вязкое, почти твердое вещество, которое растворимо в этиловом эфире, спиртах, бензоле, ацетоне, мало растворимо в низших углеводородах. Минеральными сильными кислотами разрушается с выделением нафталина. Фракция IV (табл. 1, опыт № 2), промежуточная между фракциями III и IV, из-за малого количества более полно не исследовалась.

Получение ди-н. бутилового эфира метил-α-нафтилсиландиола из метил-α-нафтилдихлорсилана и бутилового алкоголята натрия

а) Приготовление бутилового алкоголя натрия. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, механической мешалкой, газопроводящей трубкой и обратным холодильником, помещали 440 *мл* толуола, вытесняли сухим азотом воздух, вносили 42 *г* мелко нарезанного натрия и при перемешивании в течение 2 час. вводили 182 *г* сухого бутилового спирта при температуре 20—50°. По введении всего спирта реакционную массу нагревали еще 3 часа, постепенно доводя температуру до 108°.

б) Взаимодействие бутилата натрия и метил-α-нафтилдихлорсилана. К охлажденному раствору бутилата натрия в толуоле при перемешивании из капельной воронки в течение 2,5 часа при температуре 11—19° приливали смесь, состоящую из 228 *г* метил-α-нафтилдихлорсилана и 225 *мл* толуола. Реакционную массу для растворения осадка разбавляли водой, верхний слой отделяли, толуол и избыток спирта отгоняли, а оставшийся остаток (285 *г*) фракционировали. После перегонки выделили два продукта: первый — с т. кип. 166—172° (2—2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5268; d^{20} 0,9987, отвечает составу дибутилового эфира метил-α-нафтилсиландиола (выход 86%), второй имел т. кип. 238—241° (1,5—2 *мм*); n_D^{20} 1,5695; d^{20} 1,0741; найдено *M* 508; 521,7; вычислено *M* 502,7.

По свойствам и физическим константам (ср. табл. 2, фракция III) это соединение соответствует

$$n\text{-}C_4H_9-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle \alpha\text{-}C_{10}H_7}{|}}{OSi}}-O-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle \alpha\text{-}C_{10}H_7}{|}}{Si}}-OC_4H_9$$

Выход 5—6%.

Получение соединений (I) и (II) из метил-α-нафтилдихлорсилана и н. бутилового спирта

В трехгорлую колбу Фаворского, соединенную с вакуум-прибором, было взято 49 *г* н. бутилового спирта, и по каплям в течение 3 час. при комнатной температуре, в токе азота, при давлении 45—33 *мм*, введено 40 *г* метил-α-нафтилдихлорсилана. Затем реакционная смесь нагревалась, а хлористый водород и бутиловый спирт отгонялись в течение 2 час. при температуре 35—76° и давлении 32—40 *мм*. В остатке получилось 47 *г*; содержание хлора в остатке 0,1 *г*. Последний был нейтрализован бутилалкоголятом натрия, промыт в присутствии серного эфира дважды малым количеством воды, подсушен поташом и разогнан под вакуумом.

Выделено: 1) нафталина — 3 *г*; 2) $n\text{-}C_4H_9O\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle \alpha\text{-}C_{10}H_7}{|}}{Si}}-OC_4H_9$; т. кип. 165—170° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5268; d^{20} 0,9987; выход 60%;

3) $n\text{-}C_4H_9O\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle \alpha\text{-}C_{10}H_7}{|}}{Si}}-O-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle \alpha\text{-}C_{10}H_7}{|}}{Si}}-OC_4H_9$; т. кип. 238—241°; n_D^{20} 1,5700; d_4^{20} 1,0730; выход 11% (ср. табл. 2, фракции I и III).

Частичный гидролиз $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{\alpha\text{-}C_{10}H_7}>Si(OC_4H_9)_2$ водой

Гидролиз проводили в сосуде Гриньяра. В колбу вводился ди-н.бутиловый эфир метил-α-нафтилсиландиола, продукт нагревали до определенной температуры и после этого медленно из капельной воронки при перемешивании добавляли воду (опыт № 1) или вводилась смесь воды с н.бутиловым спиртом (опыт № 2, табл. 3). Количество воды брали из расчета 1 *моль* воды на 2 *моль* исходного эфира.

Таблица 3

Гидролиз ди-н.бутилового эфира метил-α-нафтилсиландиола

№ опыта	Взято для гидролиза	Условия гидролиза: взято — наименование продукта	Условия гидролиза: взято — вес в *г*	Условия гидролиза: температура в °С	Условия гидролиза: продолжительн. в часах	Выделено после разгонки: фракции с т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	Выделено после разгонки: вес в *г*	Примечание
1	124,3	Вода	4	80—95 95—100 120—130	2,5 4,5 1			Признаков гидролиза не обнаружено
2	124,3	Вода н. Бутиловый спирт	4 20	80—95 95—100 120—130	2,5 4,5 1	25—41 (24—27) 41—206 (15—16) 206—212 (16) Остаток	20,1 1,5 119,9 2	Бутиловый спирт Исходный продукт Исходный продукт

При проведении первого опыта вода в исходном продукте не растворялась, при перемешивании наблюдалась эмульсия. Гидролиза взятого продукта при температуре 80—130° в условиях опыта не наблюдалось.

Во втором опыте гидролиз проводили в присутствии растворителя н. бутилового спирта. Результат тот же, что и в опыте первом.

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность получения низкомолекулярных эфиров из силандиолов и спиртов и синтезированы четыре продукта: дибутиловый эфир метил-α-нафтилсиландиола (I); симм. ди-(метил-α-нафтил-н.бутоксисилоксан) (II), триметил-1,3,5-три-α-нафтил-1,3,5-ди-н.бутокси-1,5-трисилоксан (III) и тетраметил-1,3,5,7-тетра-α-нафтил-1,3,5,7-бутокси-1-тетрасилоксан-ол-7 (IV).

2. Применение вакуума при синтезе ди-н.бутилового эфира метил-α-нафтилсиландиола из метил-α-нафтилдихлорсилана и н.бутилового спирта существенно влияет на выход этого соединения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Х. И. Кондратьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 970.
2. I. Ebelman, Liebigs, Ann. Chem. 57, 331 (1846).
3. Д. И. Менделеев, Chem. Zbl. 851 (1858).
4. Б. Н. Долгов, Химия кремнеорганических соединений, Госхимтехиздат, М., 1933, стр. 78.
5. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР 28, 66 (1940).
6. К. А. Андрианов, Авторское свид. 55899 (1937).
7. К. А. Андрианов, Хим. пром-сть 2, 1 (1945).
8. К. А. Андрианов, Ж. общ. химии 16, 639 (1946).
9. К. А. Андрианов, Кремнеорганические соединения, Госхимтехиздат, М., 1955, стр. 161.
10. E. G. Rochow, W. F. Gilliam, J. Amer. Chem. Soc. 63, 798 (1941).
11. H. I. Fletcher, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2918 (1949).
12. R. Ifer, P. Pinkney, Industr. and Engng. Chem. 39, 1379 (1947).
13. D. Peppard, W. Brown, W. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 68, 77 (1946).
14. A. G. Brook, Chemistrin in Canada 68, 77 (1946); 7, № 19, 44—46 (1955).
15. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 1123.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

З. Г. ИСАЕВА и Б. А. АРБУЗОВ

О ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКИСИ α-ПИНЕНА И ОКИСИ Δ^3-КАРЕНА

Восстановление окисей α^3-пинена и Δ^3-карена могло служить удобным юсобом получения спиртов пинанового и каранового рядов. Как было эказано работами американских и английских исследователей [1—5], окиси легко восстанавливаются литийалюминийгидридом до соответствующих спиртов. Мы провели опыт по восстановлению окиси α-пинена итийалюминийгидридом. Как оказалось, окись α-пинена не восстанавливается литийалюминийгидридом при длительном кипячении в эфирном астворе и возвращается в неизмененном виде. Недавно в литературе было публиковано аналогичное наблюдение Муром, Голумбиком и Фишером 6], которым не удалось восстановить окись α-пинена кипячением в течеие 3,5 часа с литийалюминийгидридом в растворе тетрагидрофурана, также водородом в присутствии платинового катализатора. Несколько озднее этого появилось сообщение Вилкаса, Дюпона и Дюлу [7] о том, го окись α-пинена не восстанавливается литийалюминийгидридом даже ри 48-часовом кипячении в тетрагидрофуране.

Как показали поставленные нами опыты, восстановление окисей -пинена и Δ^3-карена может быть осуществлено водородом в присутствии i-Ренея в сравнительно жестких условиях. Восстановление окиси -пинена было осуществлено при 135—175° и давлении 60—100 *атм*, окиси Δ^3-карена — при 175—200° и 50—80 *атм*. Восстановление окиси -пинена идет не гладко и сопровождается значительным осмолением. з продуктов реакции была выделена спиртовая фракция с т. кип. 92—5° (7,5 *мм*) и d_4^{20} 0,9452, которая образует 3,5-динитробензоат с т. пл.)0—101°. Попытка очистить спирт через борный эфир не дала хороших езультатов; выделенный при омылении борного эфира спирт состава $C_{10}H_{18}O$ не имел резкой точки кипения: т. кип. 75,5—79° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4783; d_4^{20} 0,9445; найдено *MR* 46,18; $C_{10}H_{18}O$ 4-членное кольцо; ычислено *MR* 45,96.

Спиртовые фракции были переведены в 3,5-динитробензоат (т. пл. 9—101°). После омыления бензоата был получен продукт с т. кип. 8—80° (4 *мм*), который при перегонке закристаллизовался. Кристаллиеский спирт не имел резкой точки плавления: он начинал размягчаться ри 58° и плавился ~72°. Перекристаллизовать его не удалось. Спирт бладал оптической деятельностью, $[\alpha]_D = -25{,}12°$ (абсолютный этанол, 8,9) *; он образует 3,5-динитробензоат с т. пл. 100—101°, кислый фтаевый эфир с т. пл. 125—126° и фенилуретан с т. пл. 137—138°. Спирт е содержит двойных связей.

При разгонке продуктов реакции восстановления окиси α-пинена, ставшихся после отделения описанной спиртовой фракции, на колонке ффективностью в 27 теоретических тарелок была выделена фракция с

* $[\alpha]_D$ растворов вычислялось по формуле: $[\alpha]_D = \alpha \frac{100}{lpd}$, где α — наблюдаемый гол отклонения раствора; l — длина трубки в дециметрах; p — число граммов еятельного вещества в 100 *г* раствора; d — плотность раствора при температуре змерения.

т. кип. 64—73° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4733; d_4^{20} 0,9553, из которой был получе семикарбазон с т. пл. 227—228°.

При окислении спирта с т. кип. 78—80° (4 *мм*) хромовым ангидридо был получен кетон со следующими константами: т. кип. 79—81° (9 *мм*; n_D^{20} 1,4708; d_4^{20} 0,9632; найдено *MR* 44,09; $C_{10}H_{16}O$ 4-членное кольцо вычислено *MR* 44,45. Кетон дал семикарбазон с т. пл. 228—229°, н дающий депрессии температуры плавления с семикарбазоном, полученны из фракции с т. кип. 64—73° (4 *мм*) продуктов восстановления окис α-пинена. Аналогичный семикарбазон с т. пл. 227,5—228,5° был получе нами для продукта термической изомеризации окиси α-пинена. Смешанна проба ни с одним из вышеуказанных семикарбазонов депрессии темпера туры плавления не дала.

Кроме кетонной фракции с т. кип. 64—73°(4 *мм*) при разгонке на ко лонке в 27 теоретических тарелок нами была выделена спиртовая фракци с т. кип. 81—83° (4,5 *мм*), которая в процессе перегонки затвердевал в холодильнике, а затем расплавилась. Из этой фракции были получен 3,5-динитробензоат с т. пл. 151—153° и кислый фталевый эфир с т. пл. 132— 133,5°.

При восстановлении окиси α-пинена можно представить образо вание двух спиртов состава $C_{10}H_{18}O$ предельного характера: т. е. може образоваться пинанол-2 (I) или пинокамфеол (II). Пинанол-2 существуе в виде цис-изомера с т. пл. 79° [8] и транс-изомера с т. пл. 58° [7, 9] Первый в присутствии серной кислоты гидратируется в терпингидра с т. пл. 116—117°. Полученный нами спирт с т. кип. 78—80° (4 *мм*) н

OH

(I)

O

OH

(II)

дал при гидратации терпингидрата. Кроме того, образование кетона при окислении хромовым ангидридом противоречит третичной природе спирта.

Для пинокамфеола (II) известно 12 стереоизомеров: 4 рацемических и 8 оптически деятельных. Продукт восстановления окиси α-пинена оптически деятелен ($[\alpha]_D = -25,12°$), поэтому рассмотрению подлежат 4 левовращающих стереоизомера пинокамфеола. Шмидт [10] приводит следующие константы для пинокамфеолов:

	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C	d_{15}^{20}	n_D^{20}	MR	$[\alpha]_D$
Пинокамфеол (транс)	67	217	0,9725	1,48765	45,65	72°
Неопинокамфеол (транс)	27	215	0,9735	1,48818	45,64	—17°
Изопинокамфеол (цис)	57	219	0,9720	1,48650	45,58	—32°
Неоизопинокамфеол (цис)	48	217	0,9770	1,49204	45,79	36°

Вычислено *MR* 45,90

Для пинокамфеолов известны следующие кристаллические производные:

	α-Нафтилуретан, т. пл. в °C	p-Толуолсульфонат, т. пл. в °C	Кислый фталевый эфир, т. пл. в °C
Пинокамфеол	91	71,5—72,5	111
Неопинокамфеол	148	73	147
Изопинокамфеол	88	Жидкость	126
Неоизопинокамфеол	88	73	126

При окислении первые два пинокамфеола дают пинокамфон (транс), вторые два — изопинокамфон (цис)

	Т. кип. в °C	d_{15}	n_D^{20}	α_D	Т. пл. семикарбазона в °C
Пинокамфон	211	0,9643	1,47279	24	227
Изопинокамфон	213	0,9690	1,4785	10,5	219

Константы полученного нами из окиси α-пинена спирта с т. кип. 78—80° (4 *мм*) отличаются от констант пинокамфеолов. По температуре плавления кислого фталевого эфира он мог бы быть идентичным изопинокамфеолу или неизопинокамфеолу. Продукт окисления его в этом случае должен быть изопинокамфоном.

По данным Шмидта, семикарбазон пинокамфона имеет т. пл. 227°, идентичную с температурой плавления семикарбазона кетона, полученного нами окислением спирта (т. пл. 227—228°). Но смешанная проба последнего с семикарбазоном пинокамфона из иссопового масла (т. пл. 228—229°) дала депрессию (210—213°). Что касается семикарбазона цис-пинокамфона, то литературные данные о его точке плавления весьма различны: 200, 219, 226—228, 242, 250, 265, 281—282°. Таким образом, приведенные данные не позволяют отождествить продукт восстановления окиси α-пинена ни с одним из известных пинокамфеолов.

На основании приведенных выше данных о выделении кетонной фракции из продуктов восстановления окиси α-пинена можно было бы предполагать, что восстановление окиси в присутствии Ni-Ренея при 135—175° сопровождается изомеризацией в кетон, который затем восстанавливается в соответствующий спирт. С целью подтверждения образования спирта при восстановлении окиси α-пинена через предварительную изомеризацию окиси в кетон нами были проведены опыты по термической изомеризации окиси α-пинена. Изомеризация идет при высоких температурах (270—290°) и сопровождается большим осмолением. При несколько более низких температурах (260—270°) окись изомеризуется лишь в небольшой мере (3—4%). Для выделения кетона в чистом виде он был переведен в семикарбазон с т. пл. 227—228°. Кетон, выделенный из семикарбазона, имел константы: т. кип. 100—101° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4716; d_4^{20} 0,9591; найдено *MR* 44,14; $C_{10}H_{16}O$ 4-членное кольцо; вычислено *MR* 44,45; $[\alpha]_D = +27,78°$; (абсолютный спирт, P 3,08). Кетон был восстановлен литийалюминийгидридом в спирт со следующими константами: т. кип. 98—100° (12 *мм*); n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 0,9668; найдено *MR* 45,68; $C_{10}H_{18}O$ 4-членное кольцо; вычислено *MR* 45,96; $[\alpha]_D = +27,89°$ (абсолютный спирт, P 4,01).

Спирт дает два 3,5-динитробензоата, один из них имел т. пл. 124—125°, другой не был получен в чистом виде и имел т. пл. 111—113°. Как видно, при восстановлении продукта термической изомеризации окиси α-пинена литийалюминийгидридом получилась смесь двух спиртов, не идентичных продуктам восстановления окиси α-пинена в присутствии Ni-Ренея.

Нами было произведено восстановление пинокамфона из иссопового масла литийалюминийгидридом, в результате которого был получен спирт со следующими константами: т. кип. 74,5—75,5° (2,5 *мм*);

n_D^{20} 1,4866; d_4^{20} 0,9669; найдено *MR* 45,78; $C_{10}H_{18}O$ 4-членное кольцо вычислено *MR* 45,96. Спирт дал 3,5-динитробензоат с т. пл. 98—101°. Смешанная проба с 3,5-динитробензоатом продукта восстановления окиси α-пинена (т. пл. 100—101°) дала депрессию (т. пл. 91—94°).

Аналогичная картина была получена и с кислыми фталевыми эфирами. Кислый фталевый эфир спирта, полученного восстановлением пинокамфона из иссопового масла, имел т. пл. 122—123,5°. Однако смешанная проба с кислым фталевым эфиром продукта восстановления окиси α-пинена (т. пл. 125—126°) дала сильную депрессию (т. пл. 105—108°).

В 1957 г. опубликована работа Пигулевского и Кожина [11] по каталитическому гидрированию окисей ментенов-карвоментена и Δ^2-ментена в присутствии $Pd(OH)_2$. Кроме нормальных продуктов реакции — спиртов авторами были выделены соответствующие кетоны и углеводород. Было показано, что кетоны не являются промежуточными продуктами в реакции восстановления α-окисей в спирты.

Полученные нами данные по восстановлению окиси α-пинена над Ni-Ренея не дают основания сделать определенные выводы о механизме реакции.

Восстановление окиси Δ^3-карена над Ni-Ренея. Окись Δ^3-карена при 175—200° и 50—80 *атм* давления восстанавливается до спирта состава $C_{10}H_{18}O$ (выход 20%). Спиртовая фракция имела т. кип. 99—103° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4847 и d_4^{20} 0,9558 и дала 3,5-динитробензоат с т. пл. 131—132°. После очистки фракции через борный эфир был получен продукт со следующими константами: т. кип. 85—86° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4846; d_4^{20} 0,9534; найдено *MR* 46,27; $C_{10}H_{18}O$ 3-членное кольцо; вычислено *MR* 46,20. После очистки через 3,5-динитробензоат он имел следующие константы: т. кип. 106,5—107° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4822; d_4^{20} 0,9520; найдено *MR* 46,13; $[\alpha]_D = -70,05°$ (абсолютный спирт, Р 8,1). Был получен кислый фталевый эфир с т. пл. 158—159°.

В 1955 г. появилась статья Кучинского и Хабудзинского [12], где описывается восстановление окиси Δ^3-карена натрием в бензоле. Из продуктов реакции авторами выделены углеводородная (выход 11%), кетонная (выход 62,6%) и спиртовая (выход 8,3%) фракции. Кетону и спирту они придают строение *l*-каранона-3 и *l*-каранола-3 соответственно. Последний дал *p*-нитробензоат с т. пл. 108° и кислый фталевый эфир т. пл. 151,5°. Весьма вероятно, что этот спирт идентичен спирту, полученному нами восстановлением окиси Δ^3-карена.

Аналогично окиси α-пинена нами была произведена термическая изомеризация окиси Δ^3-карена. Окись изомеризуется при высоких температурах (270—320°). Изомеризация сопровождается сильным осмолением. Из продуктов изомеризации был выделен непредельный продукт состава $C_{10}H_{16}O$ со следующими константами: т. кип. 77—78,5° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4965; d_4^{20} 0,9552; найдено *MR* 46,52; $C_{10}H_{16}O$ F 3-членное кольцо; вычислено *MR* 46,42. Был получен неустойчивый фенилгидразон с т. пл. 122—125°, быстро разлагающийся при стоянии.

Работа по выяснению строения продуктов восстановления и термической изомеризации окисей α-пинена и Δ^3-карена продолжается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Восстановление окиси α-пинена. По восстановлению окиси α-пинена было поставлено 2 опыта.

Опыт 1. 59,3 *г* окиси α-пинена [т. кип. 71,5—72° (8,5 *мм*); n_D^{20} 1,4692; d_4^{20} 0,9635] и 8,4 *г* (14,1% по весу окиси) катализатора, перед употреблением промытого абсолютным эфиром, нагревались 3 часа под давлением водорода 115—95 *атм*. Содержимое автоклавов вымывалось спиртом и эфиром. Катализатор отфильтровывался, промывался спиртом и эфиром. Растворители отгонялись; при разгонке продукта реакции с дефлегма

тором Видмера получены фракции: I — т. кип. 47—69° (8,5 *мм*); 17,1 *г*; d_4^{20} 0,9578; II — т. кип. 65° (6,5 *мм*)—87° (7 *мм*); 1 *г*; III — т. кип. 87—94° (7 *мм*); 9,1 *г*; d_4^{20} 0,9484.

Опыт 2. 77 *г* окиси α-пинена [т. кип. 71,5—72° (8,5 *мм*); n_D^{20} 1,4692; d_4^{20} 0,9635] и 9,1 *г* (11,8% по весу окиси) катализатора, перед употреблением промытого абсолютным эфиром, нагревались 5 час. под давлением водорода 100—60 *атм*. По охлаждении реакционная смесь профильтрована, катализатор промыт абсолютным спиртом. Спирт отогнан от фильтрата; при перегонке остатка получено 54,9 *г* перегоняющегося продукта, в остатке 11,8 *г* смолы. Разгонка с дефлегматором Видмера дала следующие фракции: I — т. кип. 58—92° (15 *мм*); 6,7 *г*; n_D^{20} 1,4643; II — т. кип. 65—83° (7 *мм*); 7,2 *г*; III — т. кип. 83—92° (7 *мм*); 11,5 *г*; d_4^{20} 0,9523; IV — т. кип. 92—95° (7,5 *мм*); 25,9 *г*; d_4^{20} 0,9452. Фракция IV дала 3,5-динитробензоат * с т. пл. 100—101° после четырех перекристаллизаций из петролейного эфира

Найдено %: C 58,30; 58,50; H 5,89; 5,86
$C_{17}H_{20}N_2O_6$. Вычислено %: C 58,61 H 5,78

Первые три фракции проэтерифицированы борной кислотой, в результате чего получено 9 *г* продукта с т. кип. 87—100° (11 *мм*), разделенного с дефлегматором Видмера на две фракции: I — т. кип. 87—95° (11 *мм*); 3,4 *г* и II — т. кип. 95—99° (11 *мм*); 4,3 *г*; n_D^{20} 1,4783; d_4^{20} 0,9504; найдено *MR* 45,90; $C_{10}H_{18}O$ 4-членное кольцо; вычислено *MR* 45,96

Найдено %: C 77,57; 77,54; H 11,69; 11,67
$C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: C 77,86; H 11,76

Фракция 92—95° (7,5 *мм*) при очистке через борный эфир дала с выходом 87,2% продукт с константами: т. кип. 75,5—79° (2 *мм*); 22,6 *г*; n_D^{20} 1,4783, d_4^{20} 0,9445; найдено *MR* 46,18; $C_{10}H_{18}O$ 4-членное кольцо; вычислено *MR* 45,96. Фракции с т. кип. 95—99° (11 *мм*) и 75,5—79° (2 *мм*) были затем очищены получением 3,5-динитробензоата с т. пл. 99—101° и омылением его водно-спиртовой щелочью. Из 26,3 *г* было получено 8,4 *г* (31,9%) продукта с т. кип. 78—80° (4 *мм*), кристаллизующегося при перегонке. Кислый фталевый эфир получался нагреванием 0,5 *г* продукта с т. кип. 78—80° (4 *мм*) с 0,5 *г* свежевозогнанного фталевого ангидрида в 1 *мл* сухого пиридина на водяной бане в течение 7 час. Реакционная смесь при охлаждении обрабатывалась разбавленной соляной кислотой, экстрагировалась эфиром. Эфирная вытяжка промывалась водой, обрабатывалась разбавленным раствором NaOH. Водный слой подкислялся соляной кислотой, экстрагировался эфиром. После промывания эфирной вытяжки водой и сушки сульфатом натрия эфир отгонялся. Вес закристаллизовавшегося остатка 0,8 *г*, т. пл. после четырех перекристаллизаций из петролейного эфира с добавлением небольших количеств ацетона 125—126°.

Найдено %: C 71,43; 71,46; H 7,39; 7,40
$C_{18}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 71,50; H 7,33

Фенилуретан получался 8-часовым нагреванием на водяной бане 1 *г* спирта с т. кип. 78—80° (4 *мм*) и 0,8 *г* фенилизоцианата. Реакционная смесь кристаллизовалась в течение 10 месяцев. После шести перекристаллизаций из петролейного эфира с добавлением небольших количеств ацетона т. пл. 137—138°.

---

* 3,5-Динитробензоаты во всех случаях получались смешиванием бензольного раствора 3,5-динитробензоилхлорида (избыток 10—15%) со спиртом и добавлением к реакционной смеси пиридина. После 12—16-часового стояния реакционная смесь обрабатывалась эфиром, разбавленной соляной кислотой, разбавленной щелочью, промывалась водой, эфиро-бензольный раствор высушивался сульфатом натрия. Растворители отгонялись, остаток перекристаллизовывался из подходящего растворителя.

Из фракций опыта 1 и фракции с т. кип. 87—95° (11 *мм*), полученной при очистке через борный эфир (опыт 2) разгонкой на колонке эффективностью в 27 теоретических тарелок выделено 6,6 *г* (28,4%) продукта с т. кип. 81—83° (4,5 *мм*).

3, 5-Динитробензоат. Из 1,5 *г* продукта и 2,7 *г* 3,5-динитробензоилхлорида в 20 *мл* бензола и 7 *мл* сухого пиридина после 7 перекристаллизаций из петролейного эфира с ацетоном выделено 0,05 *г* 3,5-динитробензоата с т. пл. 151—153°

Найдено %: C 58,33; 58,40; H 5,93; 5,95
$C_{17}H_{20}N_2O_6$. Вычислено %: C 58,61; H 5,78

Кислый фталевый эфир. 2 *г* вещества с т. кип. 81—83° (4,5 *мм*) и 2 *г* свежевозогнанного фталевого ангидрида в 4 *мл* пиридина нагревались на водяной бане в течение 5 час. После разработки реакционной смеси по методике, описанной выше, получено 3,4 *г* сырого эфира; температура плавления после 5 перекристаллизаций из смеси петролейного эфира с ацетоном 132—133,5°

Найдено %: C 71,83; 71,81; H 7,43: 7,33
$C_{18}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 71,50; H 7,33

Окисление спирта с т. кип. 78—80° (4 *мм*). К раствору 3 *г* продукта в 15 *мл* ледяной уксусной кислоты при охлаждении снегом с солью приливался (при помешивании) раствор 2,5 *г* хромового ангидрида в 40 *мл* 75%-ной уксусной кислоты. Температура реакционной смеси не поднималась выше 5°. Продукт реакции отдут паром, дистиллат проэкстрагирован эфиром, эфирная вытяжка высушена сульфатом натрия. После двух перегонок продукта реакции получено вещество с константами: т. кип. 79—81° (9 *мм*); 1 *г*; n_D^{20} 1,4708, d_4^{20} 0,9632; найдено *MR* 44,09; $C_{10}H_{16}O$ 4-членное кольцо; вычислено *MR* 44,45.

Семикарбазон получен из 0,2 *г* вещества, 0,2 *г* солянокислого семикарбазида и 0,15 *г* ацетата калия в растворе 1 *мл* этанола и 1 *мл* воды. Температура плавления после трех перекристаллизаций из метанола 228—229°, вес 0,1 *г*; температура плавления смешанной пробы с семикарбазоном продукта термической изомеризации окиси α-пинена (226—228°) 225—227°.

Кетонная фракция с т. кип. 64—73° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4733; d_4^{20} 0,9553 выделена из продуктов реакции с выходом 12%. Семикарбазон, полученный из нее с выходом 50%, имел т. пл. 227—228° (после трех перекристаллизаций из метанола)

Найдено %: C 63,05; 63,05; H 9,10; 9,13
$C_{11}H_{19}N_3O$. Вычислено %: C 63,12; H 9,15

Температура плавления смешанной пробы с семикарбазоном продукта термической изомеризации окиси α-пинена (т. пл. 226—228°) 226,5—228°. Смешанная проба с семикарбазоном пинокамфона из иссопового масла (т. пл. 228—229°) плавилась при 210—213°.

Термическая изомеризация окиси α-пинена. По термической изомеризации окиси α-пинена было проведено 3 опыта, в которых изменялись температура и продолжительность нагревания. Результаты опытов сведены в следующую таблицу.

Таблица

№ опыта	Температура в °C	Время в часах	Неизмененная окись в %	Кетонные фракции в %	Вышекипящий продукт в %	Смола в %	Потери при разгонке
1	260—290	16	16,8	14	12,3	33,1	23,8
2	260—270	12	78,7	3,4	4,1	3,5	10,2
3	286—294	8	37,7	13,7	8,8	18,5	21,3

Состав дистиллата

№ опыта	Неизмененная окись в %	Кетонные фракции в %	Вышекипящие продукты в %
1	34,4	28,5	25
2	91,2	4	4,75
3	62,6	22,8	14,6

Семикарбазон с т. пл. 228—229° (после трех перекристаллизаций из метанола) получен из кетонных фракций опыта 1. Выход семикарбазона 85%

Найдено %: C 63,34; 63,30; H 9,26; 9,09
$C_{11}H_{19}N_3O$. Вычислено %: C 63,12; H 9,15

Кетонные фракции трех опытов, полученные при разгонке на колонке эффективностью в 27 теоретических тарелок, с константами, лежащими в интервалах: т. кип. 63° (4,5 *мм*) — 72° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4700—1,4745; d_4^{20} 0,9537—0,9586 были переведены в семикарбазон. Выход сырого (неперекристаллизованного) семикарбазона 65,4%. Разложение семикарбазона проводилось концентрированным раствором щавелевой кислоты, кетон отдувался паром по мере его образования. Дистиллат проэкстрагирован эфиром, эфирная вытяжка высушена сульфатом натрия. При перегонке получено 17 *г* вещества с константами: т. кип. 100—101° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4713; d_4^{20} 0,9591; найдено *MR* 44,14; $C_{10}H_{16}O$ 4-членное кольцо; вычислено *MR* 44,45; $[\alpha]_D = +27{,}78$ (абсолютный спирт, P 3,08); выход 52,1%.

Восстановление вещества с т. кип. 100—101°(15 *мм*) литийалюминийгидридом. К раствору 2,45 *г* $LiAlH_4$ в 65 *мл* эфира приливался раствор 16 *г* продукта в 20 *мл* эфира с такой скоростью, чтобы реакционная смесь кипела. По окончании приливания нагревание продолжалось еще 2 часа. По охлаждении реакционная смесь была вылита в 350 *мл* 10%-ного раствора серной кислоты, предварительно охлажденной снегом. Эфирный слой отделен, водный проэкстрагирован эфиром. Соединенные эфирные вытяжки промыты водой и высушены сульфатом натрия. Эфир отогнан, остаток при перегонке в вакууме дал 15,3 *г* продукта с константами: т. кип. 98—100° (12 *мм*); n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 0,9668; найдено *MR* 45,68; $C_{10}H_{18}O$ 4-членное кольцо: вычислено *MR* 45,96; $[\alpha]_D = +27{,}89$ (абсолютный спирт, P 4,01); выход 94,4%

Найдено %: C 78,07; 78,20; H 11,68; 11,80
$C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: C 77,86; H 11,76

Из 3 *г* вещества с т. кип. 98—100° (12 *мм*) получено 0,8 *г* динитробензоата с т. пл. 124—125° (после семи перекристаллизаций из петролейного эфира с небольшим количеством ацетона) и 0,5 *г* 3,5-динитробензоата с т. пл. 111—113° (после пяти перекристаллизаций из бензина т. кип. 66—87°).

Анализ 3,5-динитробензоата с т. пл. 124—125°

Найдено %: C 58,30; 58,50; H 5,79; 5,81
$C_{17}H_{20}N_2O_6$. Вычислено %: C 58,61; H 5,78

Анализ 3,5-динитробензоата с т. пл. 111—113°

Найдено %: C 58,45; 58,50; H 5,87; 5,90
$C_{17}H_{20}N_2O_6$. Вычислено %: C 58,61; H 5,78

Восстановление пинокамфона из иссопового масла. Пинокамфон имел константы: т. кип. 82—83° (9 *мм*); d^{15} 0,9572; n_D^{20} 1,4750; $\alpha_D = -16{,}70°$. Реакция восстановления проводилась, как описано выше для кетонных фракций из окиси α-пинена. Из 10 *г* пинокамфона получено 8,5 *г* продукта с константами: т. кип. 74,5° (3 *мм*) — 75,5° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,4866; d_4^{20} 0,9669; выход 84,1%

Найдено %: C 78,02; 78,10; H 11,68; 11,70
$C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: C 77,86; H 11,76

3,5-Динитробензоат с т. пл. 98—99° после пяти перекристаллизаций из петролейного эфира с ацетоном и бензина (66—87°) получен с выходом «сырого» продукта 66,3%

Найдено %: C 58,52; 58,50; H 5,81; 5,79
$C_{17}H_{20}N_2O_6$. Вычислено %: C 58,61; H 5,78

Кислый фталевый эфир спирта с т. кип. 74,5° (3 *мм*) — 75,5° (2,5 *мм*) имел т. пл. 122—123,5° после пяти перекристаллизаций из петролейного эфира с ацетоном

Найдено %: C 71,65; 71,70; H 7,30; 7,35
$C_{18}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 71,50; H 7,33

Температура плавления смешанной пробы с кислым фталевым эфиром продукта восстановления окиси α-пинена над Ni-Ренея (т. пл. 125—126°) 105—108°.

Восстановление окиси Δ^3-карена над Ni-Ренея. 76 *г* окиси Δ^3-карена, 9,2 *г* (11,8% по весу окиси) катализатора нагревались в течение 6 час. при 175—200° под давлением 80—50 *атм*. После разработки, аналогичной описанной выше для окиси α-пинена, реакционная смесь была разогнана с дефлегматором Видмера на 3 фракции: I — т. кип. 50° (9,5 *мм*) — 95° (11 *мм*); 27,2 *г*; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 0,9321; II — т. кип. 95—99° (11 *мм*); 10,8 *г*; n_D^{20} 1,4812; d_4^{20} 0,9524; III — т. кип. 99° (11 *мм*) — 106° (13 *мм*); 14,2 *г*; n_D^{20} 1,4847, d_4^{20} 0,9558. Фракция III дала 3,5-динитробензоат с т. пл. 131—132° (из бензина 90—130°)

Найдено %: C 58,30; 58,42; H 5,79; 5,80
$C_{17}H_{20}N_2O_6$. Вычислено %: C 58,61; H 5,78

Фракция II при очистке через борный эфир дала с выходом 59% продукт с т. кип. 94—96° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4815; d_4^{20} 0,9518; найдено *MR* 46,09; $C_{10}H_{18}O$ 3-членное кольцо; вычислено *MR* 46,20

Найдено %: C 77,96; 77,79; H 11,73; 11,86
$C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: C 77,86; H 11,76

Очисткой через борный эфир фракции III получен продукт с т. кип. 98—107° (10 *мм*): n_D^{20} 1,4838; d_4^{20} 0,9555, выход 76%, разделенный при помощи дефлегматора Видмера на две фракции: I — т. кип. 85—86° (4 *мм*); 9 *г*; n_D^{20} 1,4846; d_4^{20} 0,9534; найдено *MR* 46,27; II — т. кип. 86—89° (4 *мм*); 1 *г*; n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 0,9567; найдено *MR* 46,13; $C_{10}H_{18}O$ 3-членное кольцо; вычислено *MR* 46,20.

Фракции с т. кип. 94—96° (8 *мм*), 85—86° (4 *мм*) и 86—89° (4 *мм*): переведены в 3,5-динитробензоат. Выход эфира после первой перекристаллизации из бензина (90—140°) 57,1% (т. пл. 126—128°).

3,5-Динитробензоат обмылен 8-часовым нагреванием на водяной бане водно-спиртовой щелочью. По охлаждении реакционная смесь разбавлена водой и проэкстрагирована эфиром. Эфирная вытяжка высушена плавленым поташом. Получено 6,6 *г* (выход 79,8%) продукта с константами: т. кип. 106,5—107° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4822; d_4^{20} 0,9520; найдено *MR* 46,13; $C_{10}H_{18}O$ 3-членное кольцо; вычислено *MR* 46,20; $[\alpha]_D = -70,05°$ (абсолютный спирт, P 8,11)

Найдено %: C 78,00; 78,02; H 11,80: 11,80
[$C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: C 77,86; H 11,76

Кислый фталевый эфир получался 7-часовым нагреванием на водяной бане 0,5 *г* вещества с т. кип. 106,5—107° (13 *мм*) и 0,5 *г* свежевозогнанного фталевого ангидрида в 1 *мл* пиридина. Температура плавления 158—159° после трех перекристаллизаций из бензина (70—110°); выход 20%

Найдено %: C 71,60; 71,58; H 7,34; 7,38
$C_{18}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 71,60; H 7,33

Термическая изомеризация окиси Δ^3-карена. 37 *г* окиси Δ^3-карена нагревались в запаянных трубках 5 час. при 270—320°. Содержимое трубок по остывании — густая жидкость коричневого цвета с капельками жидкости иной плотности по всей массе. При разгонке с дефлегматором Видмера получены две фракции: I — т. кип. 44° (7 *мм*) — 90° (6 *мм*); 4,8 *г*; n_D^{20} 1,4867; II — т. кип. 90—91° (6 *мм*); 15,9 *г*; n_D^{20} 1,4955; d_4^{20} 0,9552; (43%); смолообразный остаток 12,4 *г* (33,5%). При вторичной перегонке фракции II константы ее мало изменились: т. кип. 77—78,5° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4965; d_4^{20} 0,9552; найдено *MR* 46,51; $C_{10}H_{16}O$ |= 3-членное кольцо; вычислено *MR* 46,42; *M* 150.

Найдено %: C 78,37; 78,64; H 10,47; 10,43
$C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: C 78,89; H 10,59

Фенилгидразон. Фенилгидразин предварительно перегнан т. кип. 127—128° (19,5 *мм*). 2 *г* вещества с т. кип. 77—78,5° (2 *мм*) приливались к раствору 2,2 *г* фенилгидразина в 8 *мл* уксусной кислоты; через некоторое время добавлено еще 7 *мл* уксусной кислоты. Осадок отфильтрован и перекристаллизован из спирта; вес 0,1 *г*; т. пл. 122—125°. При стоянии в закрытой пробирке в течение ночи фенилгидразон разложился.

При подборе оптимальных условий изомеризации окиси Δ^3-карена был проведен опыт по изомеризации окиси пропусканием через трубку с битым стеклом при 460—465° в токе CO_2. Оказалось, что в этих условиях окись Δ^3-карена изменяется в очень незначительной степени.

ВЫВОДЫ

1. Окись α-пинена в присутствии Ni-Ренея восстанавливается с образованием двух спиртов состава $C_{10}H_{16}O$.

2. Реакция гидрирования сопровождается изомеризацией окиси α-пинена в кетон состава $C_{10}H_{16}O$, идентичный продукту термической изомеризации окиси и продукту окисления спирта $C_{10}H_{18}O$ — продукта восстановления окиси α-пинена над Ni-Ренея.

3. Кетон $C_{10}H_{16}O$ — продукт термической изомеризации окиси α-пинена восстанавливается литийалюминийгидридом в смесь двух стереоизомерных спиртов состава $C_{10}H_{18}O$, не идентичных спиртам, полученным при восстановлении окиси α-пинена над Ni-Ренея.

4. При восстановлении пинокамфона из иссопового масла литийалюминийгидридом образуется спирт состава $C_{10}H_{18}O$, отличный от указанных выше.

5. Окись Δ^3-карена в присутствии Ni-Ренея восстанавливается в спирт состава $C_{10}H_{18}O$, при нагревании изомеризуется в кетон состава $C_{10}H_{16}O$.

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
15.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. W. Trevoy, W. G. Broun, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1675 (1949).
2. L. F. Wiggins, D. Wood, J. Chem. Soc. **1950**, 1566.
3. R. Fuchs, C. A. Vander Werf, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5917 (1952).
4. Англ. пат. 665254, 16. I. 1952; Chem. Abstrs. **47**, 2780 (1953).
5. A. Feldstein, C. A. Vander Werf, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1626 (1954).
6. R. N. Moore, C. Golumbic, G. S. Ficher, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1173 (1956).
7. M. Vilkas, G. Dupon, R. Dulou, Comp. rend. **242**, 1329 (1956).
8. A. Lipp, Ber. **56**, 2098 (1923).
9. A. Lipp, H. Steinbrink, J. prakt. Chem. **149**, 107 (1937).
10. H. Schmidt, Ber. **77B**, 544 (1944); Chem. Abstrs, **40**, 5413 (1946).
11. Г. В. Пигулевский и С. А. Кожин, Ж. общ. химии **27**, 803 (1957).
12. H. Kuczyński, L. Chabudziński, Roszn. chem. **29**, 437 (1955); РЖ **1956**, 3967.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

В. Ф. КУЧЕРОВ, В. М. АНДРЕЕВ и И. Н. НАЗАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 25. КОНДЕНСАЦИЯ ТРАНС-1,2-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ. СИНТЕЗ И КОНФИГУРАЦИЯ ЧЕТЫРЕХ ИЗОМЕРОВ 3,4-ДИМЕТИЛ-Δ^4-ЦИКЛОГЕКСЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

В одном из предыдущих сообщений [1] было показано, что при диеновой конденсации Δ^1-винилциклогексена с малеиновым ангидридом образуется смесь (в соотношении 10 : 1) син-цис- и анти-цис-аддуктов (I) и (II), стереоспецифическими превращениями которых удалось получить все четыре теоретически возможные изомера Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты [2].

CO, O, CO (I) CO, O, CO (II)

В процессе изучения изомеризации их полуэфиров под влиянием метилата натрия было установлено, что эти превращения, несмотря на сравнительную жесткость таких циклических систем, в определенной степени зависят от возможности конверсии циклов. Поэтому представляло большой интерес исследовать стереохимию 3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот, которые имеют более подвижную моноциклическую структуру с аналогичным замещением.

С целью синтеза таких кислот нами была изучена диеновая конденсация транс-1,2-диметилбутадиена (III) с малеиновым ангидридом, причем оказалось, что эта реакция протекает строго стереоспецифично в соответствии с правилом Альдера и приводит только к цис-цис-аддукту (IV), давшему при омылении цис-цис-3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновую кислоту (V) * с диэкваториальным расположением карбоксила при C_1 и метильной группы при C_3, из которой был получен отвечающий ей цис-цис-диэфир (VI).

В соответствии с установленными ранее закономерностями [1,3] цис-цис-ангидрид (IV) оказался способным к термической изомеризации и при нагревании в присутствии диэтиланилина с хорошим выходом превращается в изомерный цис-транс-ангидрид (VII), омыление которого приводит к цис-транс-3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоте (VIII) с диаксиальным расположением карбоксила при C_2 и метиль-

* Для обозначения конфигурации заместителей приняты термины цис-транс-, отвечающие соответствующему расположению соседних заместителей, начиная от карбоксила при C_1.

(III) (IV) т. пл. 68° (V) т. пл. 173° (VI) жидкость

(VII) т. пл. 47° (VIII) т. пл. 161° (IX) жидкость

ной группы при C_3, давшей при обработке диазометаном жидкий цис-транс-диэфир (IX).

В соответствии с конформацией эпимерных кислот (V) и (VIII) отвечающие им диэфиры (VI) и (IX) должны омыляться прежде всего по менее экранированным и более склонным к омылению экваториальным группам [4], что и имеет место в действительности. Так, при нагревании цис-цис-диэфира (VI) с одним молем едкого кали в водном метаноле с хорошим выходом образуется цис-цис-полуэфир (X) с аксиальной карбометоксильной группой при C_2, изомеризация которого метилатом натрия привела к транс-транс-3,4-диметил- Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоте (XI), охарактеризованной в виде кристаллического транс-транс-ангидрида (XII). Аналогичным образом идет частичное омыление и цис-транс-диэфира (IX) с образованием цис-транс-полуэфира (XIII), который при изомеризации метилатом натрия был превращен в транс-цис-3,4-диметил- Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновую кислоту (XIV), охарактеризованную в виде транс-цис-ангидрида (XV), дающего резкую депрессию с изомерным транс-транс-ангидридом (XII).

(VI) (X) т. пл. 115° (XI) т. пл. 150° (XII) т. пл. 101°

(IX) (XIII) т. пл. 113° (XIV) т. пл. 185° (XV) т. пл. 101°

Описанный ранее метод получения изомерных полуэфиров с менее экранированной карбометоксильной группой, основанный на реакции

ангидридов с метанолом [2], оказался не применим для цис-цис- и цис-транс-ангидридов (IV) и (VII). При реакции этих ангидридов с метанолом образуется трудно разделимая смесь изомерных полуэфиров, и только в случае цис-транс-ангидрида (VII) эту смесь удалось разделить кристаллизацией, выделив в индивидуальном виде, наряду с описанным выше цис-транс-полуэфиром (XIII), изомерный цис-транс-полуэфир (XVI). Этот последний содержит экваториальную карбометоксильную группу при C_1, и при изомеризации метилатом натрия дает описанную выше транс-транс-кислоту (XI), образование которой может быть объяснено предварительной конверсией полуэфира (XVI) в форму (XVI,*a*).

(VII) —CH_3OH→ (XVI) т. пл. 90° ⇄ (XVI,*a*) —CH_3ONa→ (XI) т. пл. 150°

Конфигурацию всех четырех полученных изомеров 3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (V), (VIII), (XI) и (XIV), так же как и строение изомерных полуэфиров (X), (XIII) и (XVI), удалось легко доказать при изучении реакций лактонизации, стереоспецифичность которых была установлена ранее [5]. В соответствии со своей конфигурацией цис-цис-кислота (V) оказалась способной при действии хлористого водорода в уксусной кислоте легко лактонизоваться по аксиальной карбоксильной группе при C_2 с образованием цис-цис-γ-лактокислоты (XVII), содержащей экваториальный карбоксил при C_1, благодаря чему отвечающий ей γ-лактоэфир (XVIII) является не способным к изомеризации метилатом натрия.

(V) —CH_3COOH, HCl→ (XVII) т. пл. 187° ⇄ (CH_2N_2 / CH_3ONa) (XVIII) т. пл. 110°

(XIV) —CH_3COOH, HCl→ (XIX) т. пл. 155° —CH_2N_2→ (XX) т. пл. 58° —CH_3ONa→ (XVII)

Изомерная транс-цис-кислота (XIV) с диэкваториальным расположением карбоксильных групп может лактонизоваться только с предварительной конверсией цикла, причем в этом случае должна образоваться транс-цис-γ-лактокислота (XIX), эпимерная цис-цис-γ-лактокислоте (XVII) и содержащая аксиальный карбоксил при C_1. Такой характер

лактонизации транс-цис-кислоты (XIV), а следовательно, и конфигурацию образующейся при этом γ-лактокислоты (XIX), удалось легко подтвердить путем изомеризации ее эфира (XX), который при действии метилата натрия количественно превратился в описанную выше цис-цис-γ-лактокислоту (XVII).

Этот факт однозначно доказывает правильность конфигурации, принятой для транс-цис-кислоты (XIV), а также и то обстоятельство, что ее лактонизация осуществляется по конверсионной форме (XIV,*a*), так как только в этом случае образующаяся транс-цис-γ-лактокислота (XIX) будет иметь аксиальный карбоксил при C_1 и экваториальную метильную группу при C_3.

(XIV) (XIV,*a*)

По-видимому, в случае лактонизации транс-цис-кислоты (XIV) потеря энергии при конверсии ее в энергетически невыгодную конформацию (XIV,*a*) с диаксиальным расположением карбоксилов легко компенсируется большой склонностью к лактонизации аксиального карбоксила при C_2. Инфракрасные спектры изомерных γ-лактоэфиров (XVIII) и (XX) дают две карбонильные полосы поглощения (при 1740 и 1780 $см^{-1}$), что указывает на наличие в них карбометоксильной группы и γ-лактонного цикла.

Если является правильной конфигурация, принятая для цис-транс-кислоты (VIII), то в результате возможной для нее конверсии цикла она должна лактонизоваться по двум направлениям, что видно из рассмотрения нижеследующих молекулярных моделей.

(VIII) (VIII,*a*)

Реагируя в конформационной форме (VIII), эта кислота должна дать γ-лактокислоту за счет лактонизации по аксиальной карбоксильной группе при C_2, тогда как из конформационной формы (VIII, *a*) может получиться изомерная δ-лактокислота в результате лактонизации по аксиальному карбоксилу при C_1. Как оказалось, цис-транс-кислота (VIII) при нагревании с хлористым водородом в растворе уксусной кислоты действительно лактонизуется с образованием смеси лактокислот, кристаллизацией которой удалось выделить γ-лактокислоту (XXI) и изомерную ей δ-лактокислоту (XXII), охарактеризованные в виде соответствующих γ- и δ-лактоэфиров (XXIII) и (XXIV).

Исследование ИК-спектров показало, что γ-лактоэфир (XXIII) имеет полосу поглощения при 1788 $см^{-1}$, отвечающую γ-лактонному циклу, тогда как δ-лактоэфир (XXIV) имеет карбонильную полосу поглощения при 1764 $см^{-1}$, что соответствует наличию в нем напряженного δ-лактон-

ного кольца [6]. В соответствии с этим δ-лактоэфир (XXIV) оказался не устойчив к щелочному омылению и при кипячении с 10%-ным раствором едкого натра с хорошим выходом превращается в γ-лактокислоту (XXI), что также подтверждает строение δ-лактокислоты (XXII).

(VIII) —CH_3COOH, HCl→ (XXI) т. пл. 162° + (XXII) т. пл. 200°

(XXI) —CH_2N_2→ (XXIII) т. пл. 66°; (XXIII) —NaOH→ (XXI)

(XXII) —CH_2N_2→ (XXIV) жидкость; (XXIV) —NaOH→ (XXI)

Как следует из конформации четвертой транс-транс-3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XI), она должна быть не способна к лактонизации, так как ее конверсия в могущую лактонизоваться форму (XI, *a*) невозможна благодаря тому, что такое превращение должно сопровождаться энергетически чрезвычайно невыгодным переходом всех экваториальных заместителей в аксиальные.

(XI) —/→ (XI, *a*)

(XI) → (XXV) т. пл. 162°

И действительно, транс-транс-кислота (XI) дает при лактонизации (нагревание с хлористым водородом в уксусной кислоте) смесь продуктов присоединения хлористого водорода, из которой после омыления щелочью была выделена только изомерная по положению двойной связи транс-3,4-диметил-Δ^3-циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота (XXV).

Таким образом, нами были получены все четыре теоретически возможные стереоизомера 3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (V), (VIII), (XI) и (XIV), конфигурация которых доказана их взаимными пространственными превращениями и стереоспецифическими реакциями лактонизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

1,2-Диметилбутадиен-1,3 [7] получался дегидратацией метилэтилвинилкарбинола в каталитической трубке, над безводным сульфатом магния (20 × 50 *мм*) при 300—310°. Продукт реакции разгонялся на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок, и для дальнейшей работы употреблялась фракция 1,2-диметилбутадиена с т. кип. 76,5—78°; n_D^{20} 1,4515, представляющая собой почти чистый транс-изомер, выход которого достигал 50—60%.

Конденсация 1,2-диметилбутадиена с малеиновым ангидридом. К раствору 56 *г* свежеперегнанного малеинового ангидрида в 230 *мл* криоскопического бензола, содержащему небольшое количество пирогаллола, прибавили 51,5 *г* транс-1,2-диметилбутадиена (III). Реакция протекает быстро с сильным разогреванием, и для ее завершения смесь кипятили еще 4 часа. Бензол и избыток диена отогнали в вакууме, и кристаллический остаток тщательно промыли на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 2). Получено 56,5 *г* цис-цис-ангидрида (IV) с т. пл. 55—63°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 2) плавится при 67—68° [8]. Все маточные растворы объединили, упарили в вакууме досуха, а остаток омылили кипячением с 240 *мл* воды. При охлаждении из раствора выделилось 17,3 *г* цис-цис-кислоты (V) с т. пл. 158—164°, которая после двукратной кристаллизации из воды имеет постоянную т. пл. 172—173° (с разложением). Общий выход продуктов конденсации составляет 80%. Кислота (V) получается и при омылении чистого цис-цис-ангидрида (IV)

Найдено %: C 60,69; 60,52; H 7,04; 7,10
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,59; H 7,12

Дифенациловый эфир, полученный обычным путем, после кристаллизации из спирта имеет т. пл. 103—104°

Найдено %: C 72,10; 72,10; H 6,28; 6,30
$C_{26}H_{26}O_6$. Вычислено %: C 71,87; H 6,03

Цис-цис-диэфир (VI), приготовленный обработкой цис-цис-кислоты (V) диазометаном, имеет т. кип. 122—123° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 1,0987; найдено *MR* 58,0; вычислено *MR* 58,25

Найдено %: C 63,38; 63,23; H 7,99; 8,09
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,69; H 8,02

Термическая изомеризация цис-цис-ангидрида (IV). Смесь 23,9 *г* цис-цис-ангидрида (IV) и 1,0 *мл* диэтиланилина нагревали 4 часа в токе азота при 210—215°, после чего жидкость перегоняли в вакууме. Получено 21,7 *г* продукта изомеризации в виде густого желтого масла с т. кип. 186—188° (35 *мм*); (n_D^{20} 1,4950), которое было омылено кипячением с 45 *мл* воды. Дробной кристаллизацией полученного кристаллического продукта (из воды) удалось выделить 11,7 *г* цис-транс-кислоты (VIII) с т. пл. 157,5—159°. Путем упаривания маточных растворов, нагревания остатка с диэтиланилином, перегонки и омыления получено еще 3,8 *г* цис-транс-кислоты (VIII), общий выход которой составляет 60%. После кристаллизации из воды чистая цис-транс-кислота (VIII) имеет т. пл. 160—161°

Найдено %: C 60,84; 60,90; H 7,15; 7,07
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %; C 60,59; H 7,12

Дифенациловый эфир плавится при 94—95° (из спирта)

Найдено %: C 72,10; 72,06; H 6,07; 5,99
$C_{26}H_{26}O_6$. Вычислено %: C 71,87; H 6,03

* Все температуры плавления исправлены.

При кипячении цис-транс-кислоты (VIII) с хлористым ацетилом в течение 1 часа получен чистый цис-транс-ангидрид (VII), который после кристаллизации из петролейного эфира плавится при 46—47°

Найдено %: C 66,54; 66,52; H 6,62, 6,56
$C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: C 66,65; H 6,71

Цис-транс-диэфир (IX), полученный из цис-транс-кислоты (VIII) обработкой ее диазометаном, имеет т. кип. 116—117° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 1,0921; найдено *MR* 58,12; вычислено *MR* 58,25

Найдено %: C 63,47; 63,28; H 7,93; 8,06
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,69; H 8,02

Цис-цис-полуэфир (X). К раствору 1,05 *г* едкого кали в 17 *мл* воды прибавили 51 *мл* метанола и 4,4 *г* цис-цис-диэфира (VI), и смесь кипятили 2 часа. Метанол отогнали в вакууме, водный раствор экстрагировали эфиром и подкислили соляной кислотой. Выпавшее масло быстро закристаллизовалось и получено 3,1 *г* цис-цис-полуэфира (X) с т. пл. 111—113°, который после кристаллизации из смеси эфира и петролейного эфира (1 : 1) имеет постоянную т. пл. 114—115°

Найдено %: C 62,50; 62,70; H 7,72; 7,71
$C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 62,24; H 7,61

Цис-транс-полуэфир (XIII). Аналогично описанному выше, при омылении 1,9 *г* цис-транс-диэфира (IX) раствором 0,45 *г* едкого кали в смеси 7,5 *мл* воды и 22,5 *мл* метанола было получено 1,05 *г* цис-транс-полуэфира (XIII) с т. пл. 106—109°, который после кристаллизации из 50%-ного метанола плавится при 112—113°. Смешанная проба с цис-цис-полуэфиром (X) дает резкую депрессию

Найдено %: C 62,17; 62,22; H 7,39; 7,34
$C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 62,24; H 7,61

Транс-транс-кислота (XI). К раствору 2,8 *г* натрия в 80 *мл* абсолютного метанола прибавили 1,2 *г* цис-цис-полуэфира (X), и смесь кипятили 16 час. Метанол отогнали в вакууме, остаток растворили в воде, профильтровали и упарили на водяной бане до малого объема. Осадок солей отфильтровали, промыли абсолютным метанолом, растворили в воде и подкислили соляной кислотой. Получено 0,9 *г* транс-транс-кислоты (XI) с т. пл. 148—150°, которая после кристаллизации из воды имеет постоянную т. пл. 149—150°

Найдено %: C 60,55; 60,42; H 6,91; 6,98
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,59; H 7,12

При кипячении этой кислоты с хлористым ацетилом количественно получается транс-транс-ангидрид (XII), который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром плавится при 100—101°

Найдено %: C 66,65; 66,80; H 6,67; 6,79
$C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: C 66,65; H 6,71

Транс-цис-кислота (XIV). Аналогично описанному выше, из 0,6 *г* цис-транс-полуэфира (XIII) при кипячении с раствором 1,4 *г* натрия в 40 *мл* абсолютного метанола в течение 21 часа получено 0,4 *г* транс-цис-кислоты (XIV), которая после двукратной кристаллизации из воды имеет постоянную т. пл. 184—185°

Найдено %: C 60,77; 60,71; H 7,18; 6,99
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,59; H 7,12

При кипячении транс-цис-кислоты (XIV) с хлористым ацетилом (1 час) получен транс-цис-ангидрид (XV), который плавится при 100—

101° (из лигроина) и дает резкую депрессию температуры плавления с изомерным транс-транс-ангидридом (XII)

Найдено %: C 66,47; 66,34; H 6,71; 6,76
$C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: C 66,65; H 6,71

Цис-транс-полуэфир (XVI) и его изомеризация метилатом натрия. Раствор 1,2 *г* цис-транс-ангидрида (VII) в 10 *мл* абсолютного метанола кипятили в течение часа, метанол отогнали в вакууме, жидкий остаток растворили в небольшом количестве петролейного эфира и оставили при охлаждении на ночь. Кристаллический продукт отфильтровали, промыли петролейным эфиром и после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 10) получено 0,5 *г* цис-транс-полуэфира (XVI) с постоянной т. пл. 89—90°

Найдено %: C 62,41; 62,44; H 7,56; 7,52
$C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 62,24; H 7,61

Из маточного раствора путем кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром и 50%-ного водного метанола выделено 0,1 *г* изомерного цис-транс-полуэфира (XIII) с т. пл. 109—111°, идентичного описанному выше.

Для изомеризации 0,3 *г* цис-транс-полуэфира (XVI) кипятили 17 час. с раствором 0,7 *г* натрия в 20 *мл* абсолютного метанола и после отгонки метанола, кипячения остатка с 4 *мл* воды и подкисления выделено 0,15 *г* транс-транс-кислоты (XI) с т. пл. 149—150°, не дающей депрессии с образцом, полученным выше.

Лактонизация цис-цис-кислоты (V). Раствор 5 *г* цис-цис-кислоты (V) в 50 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревали час при 60°, уксусную кислоту отогнали в вакууме, а кристаллический остаток промыли на фильтре водным ацетоном. После двукратной кристаллизации из воды получено 3,4 *г* цис-цис-γ-лактокислоты (XVII) с постоянной т. пл. 186—187°

Найдено %: C 60,50; 60,29; H 7,11; 7,00
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,59; H 7,12

При обработке цис-цис-γ-лактокислоты (XVII) диазометаном количественно получен цис-цис-γ-лактоэфир (XVIII), который после кристаллизации из 70%-ного водного метанола плавится при 109—110°

Найдено %: C 62,02; 62,05; H 7,60; 7,60
$C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 62,24; H 7,61

Омыление γ-лактоэфира (XVIII) 20%-ным водным раствором щелочи или раствором метилата натрия с хорошим выходом дает исходную цис-цис-γ-лактокислоту (XVII).

Лактонизация транс-цис-кислоты (XIV). Раствор 0,9 *г* транс-цис-кислоты (XIV) в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревали при 60° в течение 3 час., уксусную кислоту отогнали в вакууме, а жидкий остаток кипятили 20 мин. с 3 *мл* воды. По охлаждении выделено 0,55 *г* транс-цис-γ-лактокислоты (XIX) с т. пл. 152—154°, которая после кристаллизации из 20%-ного водного ацетона плавится при 154—155°

Найдено %: C 60,61; 60,57; H 7,03; 7,10
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,59 H 7,12

Обработка транс-цис-γ-лактокислоты (XIX) эфирным раствором диазометана дала соответствующий γ-лактоэфир (XX), который после кристаллизации из петролейного эфира с небольшим количеством эфира имеет т. пл. 57—58°

Найдено %: C 62,05; 62,03; H 7,46; 7,61
$C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 62,24; H 7,61

При изомеризации транс-цис-γ-лактоэфира (XX) путем кипячени с метилатом натрия с хорошим выходом получена цис-цис-γ-лактокислот (XVII), т. пл. 185—187°, идентичная с образцом, полученным выше.

Лактонизация цис-транс-кислоты (VIII). Раствор 2,5 *г* цис-транс кислоты (VIII) в 25 *мл* уксусной кислоты, насыщенной хлористым водо родом, нагревали 3 часа при 60°, уксусную кислоту отогнали в вакууме и остаток обработали 15 *мл* эфира. Получено 2,15 *г* кристаллическог продукта с т. пл. 155—175°, из которого путем двукратной кристаллиза ции из воды выделено 1,1 *г* δ-лактокислоты (XXII) с т. пл. 199—200 (из 15%-ного водного ацетона)

Найдено %: C 60,35; 60,31; H 7,17; 7,15
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,59; H 7,12

При обработке δ-лактокислоты (XXII) эфирным раствором диазоме тана получен жидкий δ-лактоэфир (XXIV) с т. кип. 160—161° (5 *мм*) n_D^{20} 1,4830

Найдено %: C 61,84; 61,90; H 7,61; 7,65
$C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 62,24; H 7,61

Водные маточные растворы после выделения δ-лактокислоты (XXII упарили в вакууме, остаток обработали эфирным раствором диазомета на, эфир отогнали, а из жидкого остатка путем длительного охлаждения выделено 0,8 *г* γ-лактоэфира (XXIII) с т. пл. 63—65°, который после кристаллизации из эфира с небольшим количеством петролейного эфира плавится при 65—66°

Найдено %: C 62,45; 62,38; H 7,61; 7,59
$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 62,24; H 7,61

Для омыления 0,4 *г* γ-лактоэфира (XXIII) кипятили с 4 *мл* 10%-ного водного раствора едкого натра и при подкислении получили 0,3 *г* γ-лак токислоты (XXI), которая после кристаллизации из воды имеет т. пл 161—162°

Найдено %: C 60,50; 60,53; H 7,09; 7,12
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,59; H 7,12

При аналогичном омылении δ-лактоэфира (XXIV) также с хорошим выходом получается описанная выше γ-лактокислота (XXI) с т. пл 160—162°.

Превращение транс-транс-кислоты (XI). Раствор 2,2 *г* транс-транс кислоты (XI) в 30 *мл* уксусной кислоты, насыщенной хлористым водоро дом, нагревали 2 часа при 60°, уксусную кислоту отгоняли в вакууме, а хлорсодержащий жидкий остаток кипятили 30 мин. с 4 *мл* воды. При охлаждении выделилось 0,7 *г* кристаллов транс-3,4-диметил-Δ^3-цикло гексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XXV), которая после кристаллизаци из воды плавится при 161—162° и дает депрессию с γ-лактокислотой (XXI

Найдено %: C 60,74; 60,59; H 7,14; 7,11
$C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,59; H 7,12

По титрованию щелочью кислота (XXV) является дикарбоновой кис лотой и не гидрируется с платиновым катализатором при обычных усло виях.

ВЫВОДЫ

1. Изучена диеновая конденсация транс-1,2-диметилбутадиена с ма леиновым ангидридом, протекающая пространственно избирательно с об разованием цис-цис-ангидрида (IV), термической изомеризацией кото рого получен изомерный цис-транс-ангидрид (VII).

2. При помощи стереоспецифических реакций изомеризации соответствующих полуэфиров получены все четыре теоретически возможные пространственные изомеры 3,4-диметил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (V), (VIII), (XI) и (XIV), конфигурация которых была доказана их лактонизацией.

3. При изучении пространственной направленности лактонизации изомерных цис-транс- и транс-цис-кислот (VIII) и (XIV) было доказано участие в этих реакциях конверсионных форм, отвечающих поворотной изомерии циклогексанового кольца.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд хим. н. 1956, 715.
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 817.
3. И. Н. Назаров и В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 298.
4. D. Barton, Experientia 6, 316 (1950); J. Chem. Soc. 1953, 1027.
5. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 951.
6. В. Ф. Кучеров, И. В. Березин и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 186.
7. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова и Н. В. Кузнецов, Ж. общ. химии 25, 88 (1955); P. Abelmann, Ber. 43, 1574 (1910).
8. E. Farmer, F. Warren, J. Chem. Soc. 1931, 3221; C. Marvel, J. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3842 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

И. Н. НАЗАРОВ и М. В. МАВРОВ

СТРУКТУРНАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ КОНДЕНСАЦИЙ 1,1,3-ТРИМЕТИЛБУТАДИЕНА

В одном из предыдущих сообщений [1] нашей лаборатории было показано, что диеновые конденсации 1,3-замещенных диенов (1,3-диметилбутадиена) с несимметричными диенофилами так же, как и в случае 1-замещенных и 2-замещенных диенов [2], приводят к образованию смеси структурных изомеров (I) и (II):

CH_3 X H_3C (I) ← CH_3 X H_3C → CH_3 H_3C X (II)

Данная работа посвящена изучению структурной направленности реакции 1,1,3-триметилбутадиена с простейшими диенофилами. Диеновые конденсации этого диена с несимметричными диенофилами широко исследовались рядом авторов. Описаны конденсации 1,1,3-триметилбутадиена с акролеином [3—6], кротоновым альдегидом [4,7—9], тетроловым альдегидом [4, 10], с акриловой [11] и кротоновой [4, 7] кислотами, акрилонитрилом и этилакрилатом [5], а также с метиленмалоновым эфиром [12]. В отдельных случаях доказано образование лишь 1,2,2,4-изомера, соответствующего «орто»-изомеру [1]. Другого возможного изомера обнаружить при этом не удавалось.

1, 1,3-Триметилбутадиен является представителем цис-замещенных диенов, так как одна из метильных групп в нем обязательно занимает цис-положение. Тем не менее, в отличие от цис-диенов такого рода, как цис-пиперилен, этот диен вступает необычайно легко в диеновый синтез, образуя нормальные аддукты с почти количественными выходами. Так, при нагревании смеси 1,1,3-триметилбутадиена с акрилонитрилом в течение 2 час. при 220° образуется с выходом 75% аддукт, состоящий из смеси циклических нитрилов (III) и (IV), с содержанием мета-изомера (IV) ~ 3,5%.

CH_3 CH_3 CN H_3C →
H_3C CH_3 CN H_3C (III) → CH_3 CN H_3C → CH_3 COOH H_3C → COOH COOH HOOC
H_3C CH_3 H_3C CN (IV) → CH_3 H_3C CN → CH_3 H_3C COOH → COOH HOOC COOH

Дегидрирование гем-замещенных производных циклогексана представляет собой трудную задачу: над катализаторами палладий и платина на угле оно сопровождается миграцией алкильной группы в бензольном кольце, а при дегидрировании серой и селеном выход продуктов обычно слишком мал. Для дегидрирования полученных аддуктов нами был использован катализатор окись хрома (Cr_2O_3) на окиси алюминия, применимость которого для доказательства строения углеводородов, содержащих геминальные группы, показана работами Пайнса [13] и Феррина [14]. Следует отметить также, что дегидрирование полученных нами аддуктов усложнялось возможностью нежелательного отщепления функциональных групп, например нитрильной, а также обратного распада аддуктов диенового синтеза при высоких температурах. Так, нам совершенно не удалось дегидрировать аддукт, полученный в результате конденсации 1,1,3-триметилбутадиена с метилакрилатом.

Дегидрирование полученной выше смеси аддуктов (III) и (IV) над Cr_2O_3/Al_2O_3 при 480° в токе азота с выходом 72% дает смесь ароматических нитрилов с небольшой примесью (5—7%) углеводородной фракции, полученной, вероятно, за счет отщепления нитрильной группы. При омылении продуктов дегидрирования 20%-ным раствором едкого натра получена смесь кислот, из которой дробной перекристаллизацией удалось выделить в чистом виде одну 2,4-диметилбензойную кислоту. Остаток, представляющий смесь диметилбензойных кислот (~8% суммы кислот), окислялся разбавленной азотной кислотой под давлением [15]. При этом получена смесь тримеллитовой и тримезиновой кислот в отношении 3 : 2.

Таким образом, впервые было установлено, что диеновая конденсация 1,1,3-триметилбутадиена с акрилонитрилом приводит так же, как и для ранее изученных диенов [1,2], к смеси изомерных аддуктов (III) и (IV) с резким преобладанием орто-изомера (III), который по литературным данным [5] считался единственным продуктом реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1,3-Триметилбутадиен был получен из окиси мезитила реакцией Гриньяра по методике, описанной в работе Левиной [16], и имел т. кип. 92—93° (742 *мм*); n_D^{20} 1,4442; λ_{max} 231 $m\mu$, ε_{max} 9300 (в гептане).

Конденсация 1,1,3-триметилбутадиена с акрилонитрилом. 28,8 *г* (0,3 *моль*) триметилбутадиена, 16,0 *г* (0,3 *моль*) акрилонитрила (т. кип. 76—77°) и 0,02 *г* гидрохинона нагревались в стальной ампуле при 220—225° в течение 2 час. Продукт реакции разогнан в вакууме; при этом получено 33,5 *г* (75%) смеси аддуктов (III) и (IV) с т. кип. 105—108 (8 *мм*). При повторной перегонке продукт имел т. кип. 67—68° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4705; d_4^{20} 0,9487

Найдено %: C 80,15; 80,02; H 10,15; 10,06; N 9,23; 9,26
$C_{10}H_{15}N$. Вычислено %: C 80,47; H 10,13; N 9,40

Дегидрирование смеси аддуктов (III) и (IV). 16 *г* вещества (т. кип. 67—68° при 3 *мм*) дегидрировались в трубке над 25%-ной окисью хрома на окиси алюминия (диаметр трубки 12 *мм*, длина слоя катализатора ... *см*) при 480—485° в токе азота в течение 2 час. При перегонке в вакууме получено 9,8 *г* продуктов дегидрирования с т. кип. 114—116° (3 *мм*); n_D^{19} 1,5262; выход 72%.

Смесь полученных выше ароматических нитрилов омылялась кипячением с 100 *мл* 20%-ного раствора NaOH в течение 20 час. Продукт экстрагирован эфиром, водный слой подкислен 44 *мл* концентрированной HCl; выделившиеся кислоты отфильтрованы и высушены. Получено 8,5 *г* смеси диметилбензойных кислот. В результате многократных перекристаллизаций из 40%-ного спирта было выделено 1 *г* 2,4-диметилбензойной кислоты с т. пл. 127—128°, не давшей депрес-

сии температуры плавления с заведомым образцом. Помимо этого получено 0,6 *г* смеси диметилбензойных кислот с т. пл. 82—90°, разделить которую не удалось.

Окисление смеси диметилбензойных кислот (т. пл. 82—90°). 0,6 *г* описанной выше смеси кислот (т. пл. 82—90°) окислялись при помощи 20 *мл* 10%-ной азотной кислоты под давлением 30 *атм* азота при 200° в течение 2 час. Раствор продуктов реакции упарен почти досуха, полученная при этом смесь кислот очищена через аммонийные соли и перекристаллизована из 10%-ной соляной кислоты. Получено 0,24 *г* тримезиновой кислоты с т. пл. 362—364°, триметиловый эфир которой плавился при 144° и не дал депрессии с заведомым образцом. Помимо этого, выделено 0,32 *г* тримеллитовой кислоты с т. пл. 225—228° в запаянном капилляре, не давшей депрессии температуры плавления с известным образцом. Таким образом, процентное содержание изомеров с учетом ранее выделенной кислоты в данном случае составляло 97% (III) и 3% (IV).

Конденсация 1,1,3-триметилбутадиена с метилакрилатом. 28,8 *г* (0,3 *моль*) 1,1,3-триметилбутадиена (т. кип. 92—93°), 25,6 *г* (0,31 *моль*) метилового эфира акриловой кислоты (т. кип. 80°) и 0,02 *г* гидрохинона нагревались в металлической ампуле при 220—225° в течение 2 час. При разгонке продукта реакции в вакууме получено 37,3 *г* (67% выход) аддукта конденсации с т. кип. 69—72° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4651

Найдено %: C 72,26; 72,18; H 9,85; 9,87
$C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 72,49; H 9,96

Попытки дегидрирования аддукта над катализатором окись хрома на окиси алюминия в разных условиях оказались безуспешными, при этом вместо ожидаемых продуктов дегидрирования образуется трудно идентифицируемая смесь низкокипящих углеводородов.

Омыление. 10 *г* вещества (т. кип. 69—72° при 3 *мм*) кипятились 4 часа с 25 *мл* 30%-ного раствора едкого натра. Продукт реакции подкислен концентрированной соляной кислотой и экстрагирован эфиром. Получено 8,2 *г* (85%) 2,2,4-триметил-Δ^3-тетрагидробензойной кислоты с т. пл. 83° (из разбавленного метанола). Литературные данные [11]: т. пл. 83—84°.

ВЫВОДЫ

Впервые показано, что диеновая конденсация 1,1,3-триметилбутадиена с акрилонитрилом приводит к образованию не только орто-изомера (III), но и мета-изомера (IV) в количестве 3—5%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Н. В. Кузнецов и Ю. А. Титов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 663.
2. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова и Н. В. Кузнецов, Ж. общ. химии 25, 88 (1955).
3. O. N. Jitkow, M. T. Bogert, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1979 (1941).
4. M. Neaf, Cie, Франц. пат. 672025; Chem. Zbl. 1, 2796 (1930).
5. U. Steiner, H. Schinz, Helv. chim. acta 34, 1176 (1951).
6. Швейц. пат. 143242—143257; Chem. Zbl. 1, 2938 (1931).
7. O. Diels, K. Alder, Leibigs Ann. Chem. 470, 62 (1929).
8. J. C. Lunt, F. Sondheimer, J. Chem. Soc. 1950, 2957.
9. O. Diels, K. Alder, Герм. пат. 526168; Frdl. 17, 410 (1930).
10. J. C. Lunt, F. Sondheimer, J. Chem. Soc. 1950, 3361.
11. K. Alder, W. Vogt, Liebigs Ann. Chem. 564, 120 (1949).
12. Р. Я. Левина, Н. Н. Годовиков и Ф. К. Величко, Ж. общ. химии 25, 2522 (1955).
13. H. Pines, E. F. Jenkins, V. N. Ipatieff, J. Amer. Chem. Soc. 75, 622 (1953).
14. J. P. Ferrin и др., J. Organ. Chem. 19, 923 (1954).
15. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов и А. В. Семеновский, Докл. АН СССР, 99, 1003 (1954).
16. Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг и Н. П. Шушерина, Ж. общ. химии 18, 1775 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Л. ЛИБЕРМАН, Г. В. ЛОЗА, И. М. КУЗНЕЦОВА, В. Т. АЛЕКСАНЯН и Х. Е. СТЕРИН

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ Н.ОКТАНА С ОБРАЗОВАНИЕМ ГОМОЛОГОВ ЦИКЛОПЕНТАНА

Ранее нами было показано, что парафиновые углеводороды в присутствии платинового катализатора могут циклизоваться с образованием пятичленного кольца [1—4]. При этой своеобразной реакции дегидроциклизации во всех исследованных случаях всегда образовывались именно те гомологи циклопентана, которых и следовало ожидать при условии, что циклизация протекает без какой-либо предварительной или последующей изомеризации или крекинга исходного парафинового углеводорода.

Среди других углеводородов изучался и н.октан [1], который, насколько можно было судить по разгонке катализата и анализу фракций при помощи спектров комбинационного рассеяния, циклизуется с образованием 1-метил-2-этилциклопентана и н. пропилциклопентана. Однако цитируемое исследование носило лишь предварительный характер, и точность его была не очень высока. Действительно, циклизации подвергалось сравнительно небольшое количество н.октана (35 *г*), и для увеличения выхода продуктов циклизации катализат еще дважды проводился над платинированным углем, что могло повести к накоплению в нем продуктов вторичных или побочных реакций. Кроме того, ввиду малого количества катализата, подвергавшегося перегонке, для спектрального анализа приходилось брать довольно ширококипящие фракции. К тому же в нашем распоряжении не было в то время надежных данных о спектрах стереоизомерных 1-метил-2-этилциклопентанов, а потому пространственное строение этого продукта циклизации оставалось под вопросом. Эти соображения заставили нас вернуться к н. октану, тем более что иные условия проведения опытов с названным углеводородом по сравнению с другими, исследованными нами позднее, не давали возможности проводить сопоставление хода циклизации углеводородов разного строения с желаемой полнотой.

В данном исследовании опыты проводились следующим образом: н.октан пропускался над платинированным углем при 310° с объемной скоростью 0,2 час$^{-1}$; каждый опыт продолжался 5 час. Мы пользовались параллельно двумя порциями катализатора; каждая из них служила для нескольких опытов. В отличие от разветвленных парафинов — 2,2,4-триметилпентана (изооктана) и 3-этилпентана, циклизовавшихся в этих условиях в довольно значительной степени, н.октан весьма трудно вступал в реакцию; он давал лишь 2,2% циклопентанов на одной порции свежеприготовленного катализатора и 4,5% — на другой. Между тем, эти же образцы катализатора в отдельных опытах циклизовали изооктан значительно лучше, превращая его в 1,1,3-триметилциклопентан на 13 и 18% соответственно. Как и в случае других парафиновых углеводородов, из н.октана, наряду с циклопентанами, одновременно образовывалось ~1% ароматических и 0,5—1,5% непредельных углеводородов.

Разгонка катализата, освобожденного от ароматики и олефинов, на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок дала возможность выделить узкие фракции, значительно обогащенные продуктами циклизации. Исследование этих фракций при помощи спектров комбинационного рассеяния показало, что в нижекипящих фракциях содержится транс-1-метил-2-этилциклопентан (в общей сложности 1,2—1,5% на весь катализат), а в последних фракциях и в остатке от разгонки присутствует н.пропилциклопентан (~1,4% также на весь катализат). Вопреки ожиданию, ни в одной из фракций катализата не был обнаружен цис-1-метил-2-этилциклопентан. Тогда мы снова обратились к сделанным нами ранее [1] фотографиям спектра фракции, в которой мы в то время предполагали присутствие этого углеводорода, и сопоставили их со спектром последнего, найденным в настоящей работе. Мы сразу же убедились, что и в этой фракции не было цис-1-метил-2-этилциклопентана, а прежнее наше предположение было основано на недоразумении, связанном с неточностью использованных нами ранее литературных данных.

Наряду с двумя названными выше гомологами циклопентана и с исходным н. октаном во фракциях содержатся очень небольшие количества изомерных октанов, из которых достаточно определенно был доказан лишь 4-метилгептан, образовавшийся, по-видимому, в результате вторичной реакции — гидрогенолиза н.пропилциклопентана:

$$C_5H_9{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{+H_2} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

Кроме того, возможно присутствие (менее 0,5% на катализат) продуктов крекинга — н.гептана и этилциклопентана.

Неожиданно в спектре остатка от разгонки была найдена узкая яркая линия 762 *см*$^{-1}$, едва ли не самая яркая линия из всего спектра, которую нельзя отнести ни к одному парафиновому или циклопентановому углеводороду, имеющему в молекуле восемь атомов углерода. Можно предположить, что эта линия принадлежит пенталану (бицикло-[0,3,3]-октану), который мог бы образоваться в качестве продукта вторичной реакции циклизации из н. пропилциклопентана или 1-метил-2-этилциклопентана:

$$C_5H_9{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{-H_2} C_8H_{14} \xleftarrow{-H_2} CH_3{-}CH_2{-}C_5H_8{-}CH_3$$

Спектр комбинационного рассеяния для пенталана неизвестен, а синтез его весьма затруднителен; поэтому на данном этапе исследования мы ограничились лишь предварительным подтверждением нашего предположения. Мы пропустили над платинированным углем некоторое количество н.пропилциклопентана, и затем полученный катализат, после удаления ароматики и олефинов и отгонки части непрореагировавшего исходного углеводорода, исследовали при помощи спектров комбинационного рассеяния. Как мы и ожидали, в этом случае снова была найдена та же самая линия 762 *см*$^{-1}$. Это существенно подкрепляет наше предположение, так как все другие возможные продукты превращения н.пропилциклопентана не имеют такой линии в своем спектре.

Если сопоставить найденный нами факт циклизации гомологов циклопентана в бициклическую систему с образованием пятичленного кольца с обсуждавшейся выше циклизацией парафинов в циклопентаны, а также

с описанной нами недавно циклизацией гомологов бензола в систему индана [5,6] по схеме

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-H_2} \text{индан}$$

то можно признать, что при дегидроциклизации углеводородов образование пятичленного кольца является столь же общей реакцией, как и образование шестичленного. Этой реакцией охватываются все углеводороды, в которых имеются цепочки не менее чем из пяти атомов углерода и нет двойных связей. Вопрос о циклизации олефинов пока остается открытым.

Выше уже упоминалось, что в литературе не имелось достаточно надежных спектров стереоизомерных 1-метил-2-этилциклопентанов. В связи с необходимостью проведения спектрального анализа ожидаемых продуктов циклизации мы приготовили эти углеводороды в весьма чистом виде и изучили их спектры комбинационного рассеяния. Углеводороды были получены по схеме:

[Схема: циклогексанол $\xrightarrow{-H_2O}$ циклогексен $\xrightarrow{SiO_2}$ 1-метилциклопентен $\xrightarrow{H_2O_2}$ 1-метилциклопентандиол-1,2 (OH, OH) $\xrightarrow{-H_2O}$ 2-метилциклопентанон $\xrightarrow{C_2H_5MgBr}$ 1-этил-2-метилциклопентанол (CH_3, C_2H_5, OH) $\xrightarrow{-H_2O}$ 1-метил-2-этилциклопентен (CH_3, C_2H_5) $\xrightarrow{H_2}$ 1-метил-2-этилциклопентан (CH_3, C_2H_5) $\xrightarrow{\text{точная разгонка}}$ два стереоизомера (C_2H_5, CH_3)]

которая была ранее разработана в нашей лаборатории для синтеза стереоизомерных 1-метил-2-н.бутилциклопентанов [7]. Мы ввели в эту схему лишь одно изменение: изомеризация циклогексена проводилась не на окиси алюминия, приготовленной из изопропилата алюминия, как ранее [7], а на крупнозернистом силикагеле. Это освободило нас от весьма трудоемкого и требующего много времени приготовления катализатора и дало примерно такие же результаты. В литературе имелось и ранее краткое указание на то, что циклогексен изомеризуется в метилциклопентен на силикагеле [8], однако не были приведены ни выход метилциклопентена, ни способ подготовки катализатора.

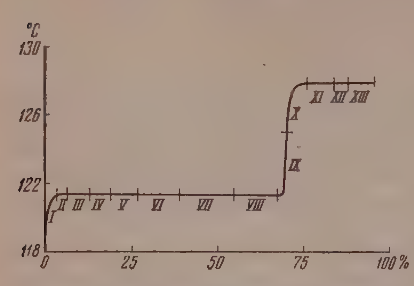
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стереоизомерных 1-метил-2-этилциклопентанов

1-Метилциклопентен-1. Продажный крупнозернистый силикагель кипятился для удаления железа с концентрированной соляной кислотой, отмывался дистиллированной водой и сушился при 160° в сушильном шкафу. Над этим катализатором при 450° и объемной скорости 0,2—0,3 час$^{-1}$ пропускался циклогексен. Катализат разгонялся на колонке со стеклянной насадкой эффективностью 50 теоретических тарелок, и собирались фракции с т. кип. 74,8—76,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4300—1,4327; d_4^{20} 0,7766—0,7802. При однократном пропускании выход 1-метилциклопентена-1 составлял 27% от теорет. Фракции, представлявшие собой изомерные метилциклопентены и неизмененный циклогексен, объединялись, повторно изомеризовались над силикагелем и снова разделялись на ко-

лонке. Трехкратное пропускание над силикагелем дало выход 50,8%, 1-метилциклопентена—1, считая на взятый циклогексен.

1-Метилциклопентандиол-1,2 (1200 *г*) получен окислением 1-метилциклопентена-1 с выходом 72,0% от теорет. он имел константы: т. кип. 131° (31 *мм*); т. пл. 64,0°. Литературные данные [7]: т. кип. 93—95° (5 *мм*); т. пл. 64,0—64,3°.



Кривая разгонки стереоизомерных 1-метил-2-этилциклопентанов (фракции III—VIII собраны в качестве транс-формы; фракции XI—XIII— в качестве цис-формы)-

2-Метилциклопентанон (473 *г*) получен дегидратацией диола с йодом с выходом 73,0% от теорет.; он имел следующие константы: т. кип. 138,6° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4352; d_4^{20} 0,9196. Литературные данные [7]: т. кип. 138,7° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4351, d_4^{20} 0,9197.

2-Метил-1-этилциклопентанол-1 (317,5 *г*) был синтезирован из 2-метилциклопентанона, по Гриньяру, с выходом 55,6—58,0% от теорет.; он имел константы: т.кип. 65—67° (14 *мм*); n_D^{20}1,4546; d_4^{20} 0,9062. Литературные данные [9]: для стереоизомеров 2-метил-1-этилциклопентанола-1: т. кип. 64,5° (13 *мм*); d_4^{20} 0,8902 и т. кип. 67,5° (13 *мм*); d_4^{20} 0,9061.

1-Метил-2-этилциклопентен (150,2 *г*) готовился из спирта с выходом 55,2% от теорет.; он имел константы: т. кип. 125,7° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,8023. Литературные данные [9]: т. кип. 127,4—127,8° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4480; d_4^{20} 0,8020.

1-Метил-2-этилциклопентан. Непредельный углеводород был прогидрирован над платинированным углем в каталитической печи при 150° и объемной скорости 0,4 час$^{-1}$. После хроматографирования на силикагеле было получено 119,6 *г* 1-метил-2-этилциклопентана (выход 81,0% от теорет.). Разделение на цис- и транс-изомеры производилось разгонкой на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок. На фигуре приведена кривая этой разгонки. Ниже даны константы и спектры комбинационного рассеяния полученных изомеров.

Ц и с - 1 - м е т и л - 2 - э т и л ц и к л о п е н т а н: т. кип. 127,95° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4295; d_4^{20} 0,7849. По литературным данным [10]: т. кип. 128,050° (760 *мм*); n_D^{20} 1,42933; d_4^{20} 0,78522.

С п е к т р. Δν: 201 (1), 245 (1); 295 (4), 310 (7), 346 (4), 375 (2), 401 (18, р), 412 (8), 435 (1), 472 (9), 496 (6), 522 (1); 553 (1), 595 (2), 641 (1), 712 (1), 745 (14), 793 (5), 806 (7), 842 (7), 887 (14), 905 (24), 966 (5), 984 (9), 1010 (3), 1022 (10), 1049 (19), 1085 (8, ш), 1114 (8), 1155 (6), 1192 (15), 1251 (5), 1267 (4), 1293 (7), 1317 (5), 1333 (5), 1347 (3), 1362 (8, р), 1382 (3), 1447 (52), 1461 (40), 2859 (260), 2872 (260), 2905 (150), 2934 (220), 2964 (270).

Т р а н с - 1 - м е т и л - 2 - э т и л ц и к л о п е н т а н: т. кип. 121,4° (760 *мм*), n_D^{20} 1,4218; d_4^{20} 0,7690. По литературным данным [10]: т. кип. 121,2° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4219; d_4^{20} 0,7690

С п е к т р. Δν: 220 (3), 255 (2), 281 (7), 322 (2), 353 (2), 400 (3), 428 (15), 487 (16), 521 (6), 541 (1), 561 (1), 605 (3), 645 (0), 688 (1), 709 (2), 745 (6); 763 (9), 797 (7), 847 (2), 871 (10), 909 (26), 934 (3), 976 (9), 1008 (6), 1039 (10), 1085 (13), 1136 (10), 1146 (10), 1185 (3), 1194 (10), 1247 (1), 1259 (2), 1286 (6); 1309 (1), 1325 (3), 1345 (12), 1361 (5), 1448 (60), 1458 (60), 2851 (180), 2872 (230), 2890 (180), 2913 (180), 2933 (250), 2961 (250, ш).

Циклизация н.октана

н.Октан (синтетический) имел константы: т. кип. 125,7° (760 *мм*); n_D^{20} 1,3974; d_4^{20} 0,7025, практически совпадающие с литературными данными [10]: т. кип. 125,665° (760 *мм*); n_D^{20} 1,39743; d_4^{20} 0,70252.

Катализатор — платинированный уголь (20% Pt) готовился по прописи Зелинского и Туровой-Поляк [11]. Для циклизации н.октана были взяты две порции катализатора 45 и 59 *мл*, приготовленные в разное время. Активность каждой из этих порций исследовалась отдельно на небольших пробах (по 10 *мл*). Циклизация изооктана при 310° и объемной скорости 0,2 час$^{-1}$ происходила на них на 13 и 18% соответственно. Таким образом, это были катализаторы невысокой активности в отношении дегидроциклизации, но в то же время они весьма активно дегидрировали циклогексан, давая при 300° и объемной скорости 0,9 час$^{-1}$ катализаты с содержанием бензола 93 и 87%.

Циклизация н. октана производилась также при 310° и объемной скорости 0,2 час$^{-1}$. Опыт продолжался 5 час., причем на каждой порции катализатора было проведено по три опыта. Для всех катализатов были определены показатели преломления, удельные веса и бромные числа. По этим данным было вычислено содержание непредельных и ароматических углеводородов. Затем катализаты для удаления тех и других хроматографировались на силикагеле, после чего снова определялись показатель преломления и удельный вес, а также анилиновая точка. Содержание циклопентанов вычислялось на основании аддитивности удельных рефракций. Полученные данные сведены в табл. 1.

Хроматографированные катализаты от всех шести опытов были объединены (получено 151,0 *г* катализата с n_D^{20} 1,3987), и соединенный катализат разгонялся с высоким флегмовым числом (150—200 на участках подъема температуры и 100 на участках, где температура оставалась постоянной) на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок. Результаты разгонки сведены в табл. 2.

Фракции I—IV, XII, объединенная фракция XIII—XIV и остаток были исследованы при помощи спектров комбинационного рассеяния по ранее описанной методике [12]. Кроме обычных приемов качественного

Таблица 1

Выходы и свойства катализатов, полученных из н.октана

№ опыта	Катализатор	Пропущено н. октана в *г*	Катализаты и их свойства: выход в %	n_D^{20}	d_4^{20}	содержание непредельных углеводородов в вес.%	содержание аромат. углеводородов в вес.%	Свойства катализатов после хроматографирования: n_D^{20}	d_4^{20}	анилиновая точка в °C	содержание циклопентановых углеводородов в вес.%
1	1	30,9	97,1	1,4000	0,7073	1,4	1	1,3985	0,7048	70,4	2,2
2	1	33,7	96,8	1,3990	0,7058	0,2	1	1,3983	0,7044	70,5	1,9
3	1	29,2	97,3	1,3995	0,7060	0,5	1	1,3984	0,7046	70,5	1,9
4	2	42,0	97,7	1,4011	0,7092	0,8	2	1,3990	0,7062	70,5	4,4
5	2	39,6	99,8	1,3998	0,7070	1,2	1	1,3985	0,7049	70,75	2,5
6	2	39,0	98,8	1,3997	0,7067	0,7	1	1,3985	0,7049	70,4	2,5

Таблица 2

Результаты разгонки катализата, полученного из н.октана
(взято для разгонки 151,0 *г* катализата)

Фракция	Пределы кипения в °С при 760 *мм*	Выход фракции в %	n_D^{20}	d_4^{20}
I	94,6—116,9	1,7	1,3984	0,7100
II	116,9—121,8	1,7	1,4047	0,7221
III	121,8—124,4	1,7	1,4039	0,7190
IV	124,4—124,6	1,7	1,4010	0,7109
V	124,6—125,4	1,7	1,4002	—
VI	125,4	1,7	1,3990	—
VII	125,4—125,7	1,7	1,3982	—
VIII	125,7	1,7	1,3979	—
IX	125,7	1,7	1,3977	—
X	125,7	70,1	1,3974	0,7025
XI	125,7	2,9	1,3983	0,7038
XII	125,7—126,0	5,4	1,3993	0,7065
XIII	126,0—126,3	1,8	1,4010	0,7110
XIV	126,3—126,9	0,7		
Остаток		1,7	1,4283	0,7804
Потери		2,1		

анализа, когда частоты измеренных линий сравниваются с табличными данными по спектрам индивидуальных углеводородов, мы при анализе сложных по составу фракций I и II пользовались и другим, более надежным приемом. На той же пластинке, на которой были сняты спектры фракций, мы снимали в тех же условиях спектры индивидуальных углеводородов — н.гептана, 2-, 3- и 4-метилгептанов, 3-этилгексана, 2-метил-3-этилпентана и 3,4-диметилгексана, присутствие которых в указанных фракциях было возможно. Спектры исследованных фракций и их расшифровка приведены ниже; интенсивности линий даны в визуальной десятибалльной шкале.

Фракция I. Δν: 251 (0), 282 (1), 313 (2), 337 (0), 361 (0), 372 (0), 394 (2), 427 (2), 494 (2, ш), 528 (2, ш), 549 (0), 599 (0, ш), 712 (1, ш), 727 (1, ш), 764 (3), 795 (2), 812 (3, ш), 833 (3, ш), 868 (1), 892 (6, ш), 906 (4, ш), 929 (1), 954 (3), 979 (2), 1008 (2, ш), 1025 (3), 1039 (5, ш), 1059 (2), 1079 (5), 1105 (1), 1139 (5), 1165 (2, ш), 1207 (1), 1239 (2), 1255 (1), 1279 (1), 1301 (6), 1321 (2), 1340 (3) *.

Спектр фракции сложен и состоит из значительного числа слабых и размытых линий. По-видимому, фракция содержит несколько углеводородов без заметного преобладания какого-либо из них. Можно лишь с некоторой вероятностью утверждать, что во фракции присутствуют н.гептан и этилциклопентан.

Фракция II. Δν: 234 (1), 281 (3), 295 (1), 310 (2, ш), 365 (0), 397 (0), 427 (3), 445 (1), 484 (2), 517 (2), 555 (0), 588 (1, ш), 630 (0), 670 (0), 703 (1), 723 (0), 740 (1), 763 (3), 795 (2), 815 (4), 835 (2), 863 (1), 873 (3, ш), 892 (3), 906 (5), 929 (2), 950 (2, ш), 970 (3), 1005 (3), 1021 (2), 1039 (5, ш), 1059 (2), 1078 (5), 1102 (1, ш), 1140 (6, ш), 1155 (2), 1167 (2), 1188 (1), 1196 (1), 1233 (1, ш), 1244 (2), 1263 (0), 1281 (2, ш), 1301 (7), 1342 (4).

Судя по спектру, эта фракция представляет собой сложную смесь углеводородов. Мы смогли надежно установить лишь присутствие транс-1-метил-2-этилциклопентана и 4-метилгептана; по-видимому, в ней имеется также н. октан; не исключено присутствие 2-метилгептана, 3-метилгептана и 3,4-диметилгексана. Ввиду сложности смеси оценить количественно удалось только содержание транс-1-метил-2-этилциклопентана — ~25—30% от фракции.

* Здесь и далее в спектрах фракций не приведены линии в области 1460 *см*$^{-1}$, как не имеющие аналитического значения.

Фракция III. Δν: 281 (4), 296 (1, ш), 317 (0), 370 (0), 402 (0), 427 (3), 454 (1, ш), 485 (2), 519 (1), 537 (0), 599 (1, ш), 703 (0), 743 (1, ш), 762 (3, ш), 795 (1), 818 (3), 841 (2), 860 (3), 876 (4), 894 (5), 908 (4), 932 (1), 953 (2), 969 (3), 985 (2), 1006 (1), 1036 (5), 1044 (6), 1062 (5), 1081 (6), 1136 (6), 1160 (3), 1178 (1), 1194 (2, ш) 1225 (1), 1242 (1), 1302 (7), 1344 (3).

Фракция IV. Δν: 242 (1), 281 (6), 295 (2, ш), 348 (0), 378 (1, ш), 398 (0), 425 (2), 488 (2, ш), 522 (1, ш), 544 (0), 738 (1), 761 (3, ш), 797 (2, ш), 813 (4), 839 (4), 859 (5), 877 (5), 895 (6), 907 (2), 920 (1), 954 (2), 968 (4), 979 (3), 1032 (4, ш), 1043 (4, ш), 1061 (5), 1081 (6, ш), 1136 (6), 1160 (3), 1195 (2), 1220 (1), 1245 (2), 1265 (1), 1302 (7), 1343 (2).

Фракции III и IV состоят из транс-1-метил-2-этилциклопентана (30—40% во фракции III и ~10% во фракции IV) и н.октана.

Фракция XII. Δν: 281 (5), 295 (2, ш), 316 (0), 349 (1), 377 (1), 403 (0), 426 (0), 454 (1), 472 (0), 498 (0), 622 (0), 730 (0), 748 (0), 766 (2, ш), 796 (1), 808 (2), 818 (2), 841 (3), 862 (4), 879 (5), 896 (6), 914 (1), 943 (1), 964 (3, ш), 1028 (4, ш), 1043 (4, ш), 1062 (5, ш), 1083 (5, ш), 1102 (0), 1136 (5), 1162 (2), 1174 (0), 1201 (0), 1247 (1, ш), 1269 (1, ш), 1300 (7, ш), 1310 (4), 1337 (1).

Фракции XIII—XIV. Δν: 281 (6), 297 (3), 320 (2), 349 (1), 366 (2), 394 (1), 423 (1), 448 (0), 496 (2), 523 (1), 704 (1), 736 (1), 767 (1), 804 (2), 817 (3), 837 (4), 858 (4), 878 (5), 895 (6), 958 (5, ш), 971 (5, ш), 1026 (5), 1036 (5), 1060 (6), 1076 (6), 1082 (6), 1134 (6), 1161 (3), 1190 (2), 1300 (7), 1309 (3), 1338 (2).

Фракции XII и XIII—XIV представляют собой н.октан с примесью н.пропилциклопентана (5% во фракции XII и 10—12% во фракции XIII—XIV).

Остаток. Δν: 281 (1), 318 (4, ш), 363 (3), 382 (1), 397 (1), 442 (1, ш), 534 (0), 544 (0), 586 (1), 640 (0), 705 (1), 737 (1), 762 (5, р), 788 (0), 813 (1, ш), 826 (4), 839 (3), 858 (1), 874 (2), 896 (7, ш), 945 (2, ш), 952 (2), 976 (1, ш), 1013 (5, ш), 1030 (6, ш), 1050 (2, ш), 1072 (2), 1093 (2, ш), 1129 (4), 1164 (3, ш), 1184 (3, ш), 1201 (2), 1215 (2), 1231 (2, ш), 1261 (2), 1301 (5, ш), 1343 (3, ш).

Остаток содержит значительное количество н.пропилциклопентана (~50%). Кроме того, в спектре фракции имеется ряд нерасшифрованных линий и в первую очередь яркая и резкая линия 762 *см*$^{-1}$, которая предположительно отнесена к пенталану.

Остальные фракции не исследовались. Как видно из констант, главная из них — фракция X — представляет собой почти чистый н.октан, фракции V—IX, по-видимому, представляют собой н.октан с крайне малой (менее 3%) примесью транс-1-метил-2-этилциклопентана, во фракции XI к н.октану примешано очень немного н.пропилциклопентана.

Циклизация н.пропилциклопентана

н.Пропилциклопентан готовился из циклопентанона, по Гриньяру, через 1-н.пропилциклопентанол [т. кип. 58,0—58,5° (7,5 *мм*); n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 0,9047] и 1-н.пропилциклопентен (т. кип. 125,7—131,3°; n_D^{20} 1,4444; d_4^{20} 0,8012). Углеводород для очистки хроматографировался на силикагеле, а затем перегонялся на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок. Всего было получено 178 *г* н.пропилциклопентана, имевшего константы: т. кип. 130,9° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4264; d_4^{20} 0,7765, практически совпадающие с литературными данными [10]: т. кип. 130,949° (760 *мм*); n_D^{20} 1,42626; d_4^{20} 0,77633.

Катализатор применялся такой же, как и для циклизации н.октана. При 310° и объемной скорости 0,2 час$^{-1}$ изооктан циклизовался на 18%, а циклогексан дегидрировался на 62% при 300° и объемной скорости 0,9 час$^{-1}$.

Циклизация н.пропилциклопентана производилась при 310 и 320° и объемной скорости 0,2 час$^{-1}$. Продолжительность каждого опыта со-

ставляла 5 час. Для катализатов определялись показатели преломления, удельные веса и бромные числа. По этим данным находилось содержание ароматических (до 1%) и непредельных (3—5%) углеводородов. Затем катализаты хроматографировались на силикагеле, после чего снова определялись удельный вес и показатель преломления. Хроматографированные катализаты от трех опытов были объединены, и от них на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок была отделена часть непрореагировавшего н.пропилциклопентана вместе с нижекипящими продуктами его гидрогенолиза. Остаток от перегонки, имевший константы: т. кип. 130,2—134,0° (747 *мм* *); n^{20}_D 1,4298; d^{20}_4 0,7824, исследовался при помощи спектров комбинационного рассеяния. В спектре этого остатка также оказалась яркая резкая линия 762 $см^{-1}$, приписываемая нами пенталану.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что н.октан циклизуется, давая н.пропил- и транс-1-метил-2-этилциклопентан в примерно равных количествах. В случае н.октана реакция идет в 4—6 раз медленнее, чем с изооктаном.

2. Получены данные, позволяющие думать, что гомологи циклопентана также могут циклизоваться с образованием пятичленного кольца, давая систему бицикло-[0,3,3]-октана.

3. Синтезированы весьма чистые препараты стереоизомерных 1-метил-2-этилциклопентанов и получены их спектры комбинационного рассеяния.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Комиссия по спектроскопии
Академии наук СССР

Поступило
15.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. Ф. Буланова, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Докл. АН СССР 95, 77 (1954).
2. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Докл. АН СССР 95, 281 (1954).
3. А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина и Б. А. Казанский, Докл. АН СССР 105, 727 (1955).
4. А. Л. Либерман, Т. В. Васина и Б. А. Казанский, Докл. АН СССР **117**, 430 (1957).
5. А. Л. Либерман, О. В. Брагин и Б. А. Казанский, Докл. АН СССР **111**, 1039 (1956).
6. А. Л. Либерман, О. В. Брагин и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 879.
7. А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман и Н. А. Момма, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1953**, 689.
8. Н. Д. Зелинский и Ю. А. Арбузов, Докл. АН СССР **23**, 793 (1939).
9. G. Chiurdoglu, Bull. Sci. Acad. Roy. Belg. **17**, 1404 (1931).
10. F. D. Rossini и др., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compouds, Pittsburgh, 1953.
11. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк, Избранные труды Н. Д. Зелинского, т. 2, Изд. АН СССР, М., 1941, стр. 151 и 224.
12. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. А. Прянишникова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, серия физ. **19**, 225 (1955).

* При перегонке из колбы Фаворского.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

А. В. ТОПЧИЕВ, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, А. И. ПЕРЕЛЬМАН и Т. В. РОДЕ

ОКИСНОХРОМОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

В 1955 г. было опубликовано сообщение о возможности проведения полимеризации этилена и пропилена в присутствии катализатора, содержащего шестивалентный хром на алюмосиликате, в среде инертного растворителя при 135° и 35 *атм* [1]. Кларк с сотрудниками [2] в статье, посвященной получению твердых полимеров из низших α-олефинов, указывает, что при применении в качестве катализатора окиси хрома, нанесенной на алюмосиликат, после активирования его сухим воздухом (100 объемов воздуха на 1 объем катализатора) при 482° в течение 5 час., этилен, пропилен и α-бутилен превращаются в твердые полимеры с молекулярным весом от 5000 до 45000. Полимеризация может быть проведена как в виде непрерывного процесса, так и в автоклаве с применением различных растворителей под давлением 35 *атм* при 135—180°. Концентрация этилена в растворителе не должна превышать 4%. Последующие литературные публикации по этому вопросу [3] не вносят ничего нового по сравнению с работой Кларка с сотрудниками. Работа других авторов [4] дополняет исследование процесса полимеризации олефинов применением окиснохромового катализатора, активированного окислами других металлов.

Каталитическая активность кислородных соединений хрома, как и вообще активность всех окислов металлов переменной валентности, объясняется легкостью перехода хрома из одного валентного состояния в другое, способностью быть как донором, так и акцептором электронов. Переход хрома из одного валентного состояния в другое, вызываемое повышением температуры, оказывает существенное влияние на физико-химические свойства и активность хромовых катализаторов. Свойства кислородных соединений хрома подробно освещены в работе одного из авторов [5].

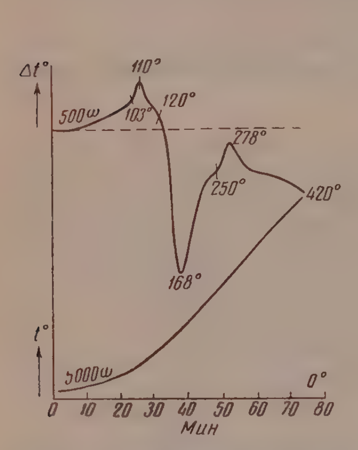
Изучению состава, физико-химических свойств и зависимости активности от метода приготовления окиснохромового катализатора, полученного пропиткой алюмосиликата хромовым ангидридом и азотнокислым хромом с последующим активированием при высоких температурах, посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

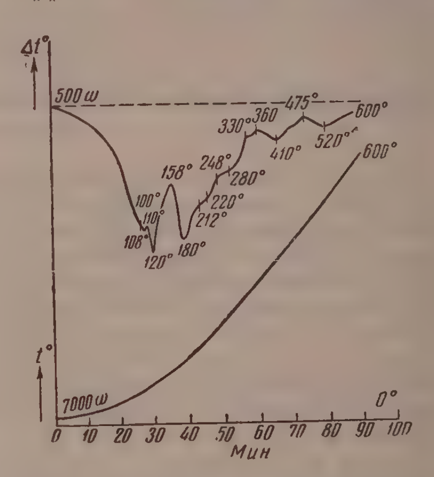
Хромовый ангидрид (CrO_3) при нагревании до 350° в течение 4 час. изменяет свой внешний вид, переходя из красно-фиолетовых кристаллов в черный пористый плотный комок, с трудом разбивающийся молотком. При этом содержание шестивалентного хрома падает до 36%. Если же нанести хромовый ангидрид на алюмосиликат и затем нагреть его в течение такого же времени до 350°, то цвет его почти не меняется, а содержание шестивалентного хрома составляет уже 66% от первоначального количества. Очевидно, в данных условиях алюмосиликат препятствует восстановлению Cr^{VI} в Cr^{III}, что, возможно, объясняется химическим взаимодействием между алюмосиликатом и CrO_3. Для подтверждения этого предположения нами был применен термографический метод исследования,

с успехом уже применявшийся для исследования катализаторов одним из нас [5]. Методика записи термограмм катализаторов приведена в работе Баландина и Роде [6].

На фиг. 1 приведена термограмма гидроокиси алюминия, пропитанного 10%-ным раствором CrO_3. Как известно, ни гидроокись алюминия, ни гидроокись кремния, ни алюмосиликат, применявшийся нами в качестве носителя, термограмму которого мы тоже записали, не имеют на своих термограммах экзотермических эффектов. В низкой области темпе-



Фиг. 1. Термограмма гидроокиси алюминия, пропитанной 10%-ным раствором хромового ангидрида



Фиг. 2. Термограмма носителя, пропитанного 6%-ным раствором хромового ангидрида

ратур (до 280°) CrO_3 тоже не имеет экзотермических эффектов, поэтому небольшой экзотермический эффект, начинающийся на приведенной термограмме (фиг. 1) ~108°, является эффектом взаимодействия CrO_3 с Al_2O_3. Начиная от 120° на термограмме наблюдается большой эндотермический эффект, отвечающий удалению воды из исследуемого препарата. Начиная ~250° наблюдается второй довольно большой экзотермический эффект, который объясняется, по-видимому, дальнейшим взаимодействием обезвоженных окислов.

На фиг. 2 представлена термограмма исходного алюмосиликата, пропитанного CrO_3. На термограмме наблюдается небольшой экзотермический эффект, начинающийся при 106—108°, аналогичный таковому на термограмме (фиг. 1) препарата, приготовленного пропиткой Al_2O_3 хромовым ангидридом. Именно он и отвечает взаимодействию связанной в алюмосиликате окиси алюминия с CrO_3, так как окись кремния, пропитанная раствором CrO_3, аналогичного эффекта не дала.

Для исследования зависимости активности катализатора от его состава брался измельченный, шариковый алюмосиликатный катализатор, применяющийся для крекинга нефти. Алюмосиликат пропитывался в одном случае водным раствором хромового ангидрида, а в другом — водным раствором азотнокислого хрома. Кроме химического анализа катализатора на содержание растворимого в воде Cr^{VI}, проводившегося обычным йодометрическим методом, и определения обычных физических констант (насыпной вес, удельный вес, пористость), нами учитывалась степень активности катализатора по количеству образующегося твердого полимера.

В процессе полимеризации этилена побочных продуктов реакции не было обнаружено. В этих условиях реакции алюмосиликат (без CrO_3) полимеризует этилен только до жидких полимеров молекулярного веса

Таблица 1

Влияние температуры активирования катализатора на его состав

№ опыта	Температура активирования (внутри слоя катализатора) в °C	Первоначальная концентрация Cr^{VI} на алюмосиликате в %	Концентрация Cr^{VI} после сушки до 100°	 Cr^{VI} после активирования	Содержание Cr^{VI} в % по отнош. к первоначальному	Цвет до активирования	Цвет после активирования	Активность по образованию полимера
1	300	3 (Cr на алюмосиликате)	2,9—3,0	2,50	83,3	Золотой Оранжевый	Золотой Коричнево-черный, вкрап	Неактивен
2	400	3	2,9	2,0 1,85	66,5	То же	Красный Коричневый	Слабо активен
3	450	3	—	2,30 2,25	76,6	»	Красный Коричневый	Слабо активен
4	475	3	2,9	1,92	64,0	»	Красный	Активен
5	490	3	—	1,70 2,50	56,6 83,0	»	То же »	То же
6	500	1,55	1,5	1,09 1,24	70,0 80,0	»	» »	»
7	600	3	—	1,29	43,0	»	Желтый с зеленым	Слабо активен
8	650	3	—	0,8	26,6	»	То же	Неактивен
9	500 $(CrNO_3)_3$ воздух алюмосилик. 1000:1, 3% Cr; время 3 час.		—	1,74 1,80 2,05	58,0 66,0	Серо-зеленый	Коричнева-то-красный	Активен
10	600	3		1,80	60,0	То же	То же	

140—150, а в присутствии одного CrO_3 полимеризация вообще не идет. Процесс осуществлялся в 0,5-литровом автоклаве с мешалкой, куда предварительно загружались растворитель (гептан, октан, бензол, толуол) и хромовый катализатор, после чего при комнатной температуре подавался этилен до полного насыщения растворителя; температура реакции 135—150°, время реакции 4 часа.

Катализатор характеризовался следующими физическими константами: насыпной вес — 0,66; удельный вес — 2,43; пористость (по воде) — 0,76.

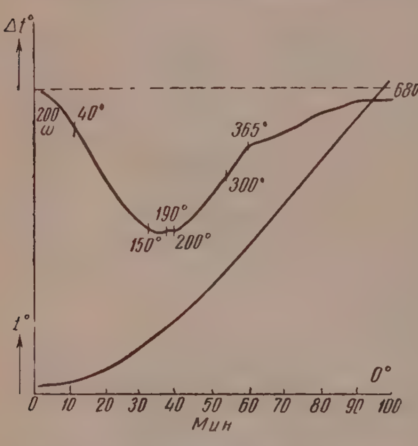
Выгруженный полимер вместе с катализатором отфильтровывался от растворителя и экстрагировался ксилолом. Полученный полимер имел молекулярный вес от 6000 до 150 000; т. пл. 128—130°, найдено в %: H 14,06; C 84,56; зольность отсутствует. Можно предположить наличие в полимере 1,4% кислорода в виде карбонильных групп.

Влияние температуры активирования катализатора на его состав и активность. При изучении влияния температуры активирования катализатора на его состав и активность катализатор готовился пропитыванием алюмосиликата 6%-ным раствором хромового ангидрида или 23%-ным раствором азотнокислого хрома, после чего сушился при 105—110° 2—3 часа. Активирование катализатора проводилось в кварцевой трубке при нагревании в токе сухого воздуха. Алюмосиликат, пропитанный 6%-ным раствором CrO_3, подвергался нагреванию в трубке при различных температурах (300—600°) в течение 4—5 час. и скорости воздуха 400 объемов на 1 объем катализатора. Температура контролировалась термопарой, помещенной в центре катализатора.

Данные табл. 1 показывают, что чем ниже температура активирования катализатора (300°), тем больше в нем остается Cr^{VI} (опыт № 1), но при этом

получается неактивный катализатор; очевидно, при более низкой температуре нагревания остается большее количество связанной воды в алюмосиликате, что и снижает активность катализатора.

Термограмма алюмосиликата (фиг. 3) имеет растянутый эндотермический эффект с минимумом при 135—190°, отвечающий наличию в нем большого количества сорбированной воды. При 365° на обеих термограммах (фиг. 2 и 3) имеется небольшой перегиб в ходе кривой, который совпадает, судя по литературным данным, с температурой дегидратации моногидрата окиси алюминия. Эти данные дают основание считать, что для активности катализатора необходима именно такая степень дегидратации, которая достигается при температуре не ниже 400—450°, а оптимальной температурой активирования является 480—500°. Повышение температуры свыше 600° снижает соотношения Cr^{VI} и Cr^{III}, что существенно влияет на активность катализатора. При 600° катализатор содержит 60% Cr^{III} в расчете на первоначальное общее количество хрома, на что и указывает также его желто-зеленый цвет. Такой катализатор слабо активен. При 73% Cr^{III} катализатор (зеленый) неактивен. Очевидно, нагревание катализатора до высоких температур необходимо лишь для удаления определенного количества химически связанной воды алюмосиликата, так как максимальное количество Cr^{VI} обеспечивается и при более низких температурах. Катализатор, полученный в вакууме при 350°, содержал 80% Cr^{VI} и был не менее активен, чем полученный при активировании воздухом при 500° при атмосферном давлении. Активация в вакууме при 250° дала мало активный катализатор, а при 180—210° катализатор был неактивен *.



Фиг. 3. Термограмма применявшегося носителя

Для активности катализатора также имеет значение и температура сушки до активирования. Оптимальной температурой является 105—110°. Сушка при температуре ниже 100° дает менее активный катализатор. Это объясняется, по-видимому, тем, что быстрое выделение больших количеств воды при активировании отрицательно влияет на образование той структуры алюмосиликата, которая необходима для активности катализатора.

Хромовый ангидрид при 280° превращается в бихромат, который при 350° переходит в монохромат. Проведение реакции полимеризации этилена на чистых бихромате и монохромате позволило нам сделать заключение, что активным началом хромового катализатора являются промежуточные окислы, образующиеся на катализаторе при активировании до 350°.

Для изучения влияния носителей на активность хромового катализатора были поставлены опыты на различных алюмосиликатах, силикагеле, окиси алюминия, активированном угле. Было выяснено, что активность катализатора связана с поверхностью и пористостью носителя. Чем больше поверхность и широкопористость носителя, тем активней катализатор.

* Очевидно, это объясняется тем, что при 180—210° хромовый ангидрид лишь плавится, а не разлагается с образованием окислов более низкой валентности. Кроме того, при этой температуре не вся влага удалена из носителя.

ак как крупные поры способствуют удалению полимера с поверх-ости.

Лучшими носителями для окислов хрома пока остаются алюмосиликат силикагель. Однако наличие носителей для окислов хромов не обязатель-о. Полиэтилен получается и на чистых окислах хрома, содержащих естивалентный хром. На трехвалентном окисле хрома реакция полиме-изации не идет.

Влияние скорости подачи воздуха при активировании на состав и войства катализатора. По литературным данным [2] активирование атализатора идет при скорости воздуха 100 объемов па 1 объем катализа-ора при 482—500°. По нашим же наблюдениям при 482—500° и скорости оздуха 100 : 1 Cr^{VI} в значительной степени восстанавливается до Cr^{III}, образуется менее активный катализатор. Исследование процессов акти-ирования проводилось в кварцевой трубке, куда загружался катализатор подавался сухой воздух с различной скоростью при нагревании до 480—00°. Время активирования 4—5 час. Охлаждение катализатора после ктивирования проводилось в токе азота. Результаты опытов приведены табл. 2.

Таблица 2

Влияние скорости подачи воздуха при активировании на состав и свойства катализатора

Катализатор	Скорость воздуха об. воздуха / об. катал.	Первичная концентрация Cr^{VI} на алюмосиликате	Конц. Cr^{VI} на алюмосиликате после активирования	Содержание Cr^{VI} катализатора в % к первонач. количеству Cr^{VI}	Активность
CrO_3 на алюмосиликате	100 : 1	3	1—1,29	33—43	Неактивен
	250 : 1	3	1,40	47	Слабоактив.
	360 : 1	3	1,70—1,85	56,6—65	Активен
	600 : 1	3	1,7—2,5	56,6—83	То же
	960 : 1	3	1,7—2,5	56,6—83	»
	1000 : 1	3	1,7—2,5	56,6—83	»
$Cr(NO_3)_3$ на алюмосиликате	300 : 1	3	0,8	26,6	Неактивен
	1500 : 1	3	1,7	56,6	Активен
	1000 : 1	3	1,7	56,6	То же

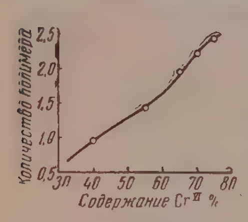
Приведенные результаты указывают на то, что скорость подачи возду-' свыше 600 объемов на объем катализатора в час не влияет на содер-ание Cr^{VI} и активность. Скорость подачи воздуха меньше, чем 250 объе-ов, уменьшает соотношение Cr^{VI} и Cr^{III}, и катализатор становится слабо тивным. Оптимальной скоростью является 400 объемов воздуха час на один объем катализатора. При замене воздуха кислородом при х же условиях (температура и скорость) количество Cr^{VI} и активность тализатора не изменились.

Что же касается катализатора, полученного пропиткой алюмосиликата фтнокислым хромом, то в этом случае температура активирования должна ть не ниже 550—600°, а скорость воздуха увеличена до 600 объемов в с. Выделяемые в процессе активирования окислы азота способствуют оцессу окисления Cr^{III} в Cr^{VI}. Катализатор, пропитанный $Cr(NO_3)_3$, держал 60% Cr^{VI} (по отношению к Cr^{III}) и был не менее активен, чем опитанный CrO_3.

Зависимость активности катализатора от предварительной обработки юмосиликата. Значительно увеличивается количество Cr^{VI} и улучшается тивность катализатора, если пропитку хромовым ангидридом вести на едварительно активированном при 500° алюмосиликате. Предварительно работанный алюмосиликат пропитывался, как обычно, раствором CrO_3,

после чего активировался воздухом при 480—500°. Количество шестивалентного хрома при этом повышается. Такой катализатор наиболее активен.

Регенерация отработанного катализатора. Регенерация отработанного катализатора (восстановленного после полимеризации) протекает в условиях, аналогичных активированию. Отработанный катализатор не содержит растворимого в воде Cr^{VI} и неактивен; он зеленого цвета. После нагревания до 550° в токе воздуха (800 : 1) катализатор изменяет окраску на красно-коричневую, содержит до 60% Cr^{VI} и становится вновь активным. Во время активирования необходимо следить за температурой внутри слоя катализатора, так как реакция эта экзотермическая и температура может подняться настолько высоко, что катализатор будет необратимо дезактивирован. Содержание Cr^{III} при этом обычно превышает 80%. Между тем катализатор, отработанный в результате реакции полимеризации этилена при 150—170° с таким же содержанием Cr^{III}, хорошо восстанавливает свою активность при регенерации. Таким глубоким изменениям, как в первом случае, он не подвергается.



Фиг. 4. Зависимость активности катализатора от содержания Cr^{VI}

При сравнении двух катализаторов из хромового ангидрида и азотнокислого хрома предпочтение надо отдать первому, так как способ приготовления его проще.

Зависимость активности катализатора от содержания Cr^{VI}. Препарат зеленого цвета, не содержащий Cr^{VI}, а состоящий из алюмосиликата и одного трехвалентного хрома, совсем не полимеризует олефины. С повышением отношения Cr^{VI} к Cr^{III}, что заметно по изменению цвета, растет активность катализатора. Зависимость активности катализатора от отношения Cr^{VI} к Cr^{III} представлена на фиг. 4.

Влияние концентрации хрома на активность катализатора. По литературным данным [2—3] концентрация хрома на алюмосиликате не играет роли. Нами установлено, что активирование идет с большим выделением тепла. Самопроизвольное увеличение температуры внутри слоя катализатора тем более значительное при том же объеме катализатора, чем выше

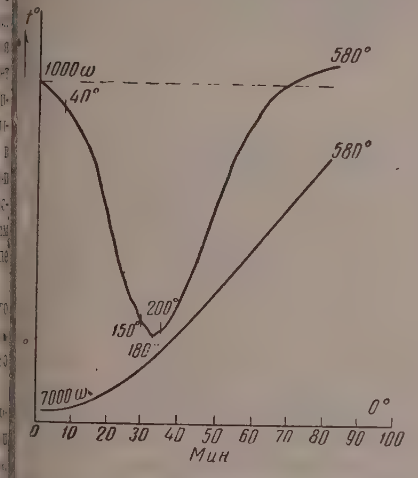
Таблица 3

Влияние концентрации хрома на активность катализатора
(катализатор — хромовый ангидрид на алюмосиликате)

№ опыта	Условия активирования	Первоначальная концентрация на Al/Si в %	Концентрация Cr^{VI} после активирования	Сохранность Cr^{VI} по отношению к первоначальному в %	Цвет катализатора до активирования	Цвет катализатора после активирования	Активность
1	Температура печи 350—380°, начальная температура внутри слоя катализатора 480—500°, воздух 500:1, время—4 час.	1,55	1,09	70,4	Оранжевый	Красный	Активен
2		3,0	2,30	77,0	»	»	»
3		4,00	2,23	74,0	»	»	»
4		6,00	3,85	64,0	»	Коричневый	Менее активен
5		10,00	2,90	29,0	Темно-оранжевый	Черный	Неактивен
6	Температура печи 220°, температура внутри слоя катализатора 300°, воздух 500 : 1, время — 4 час.	10,0	4,77	47,7	—	Черно-красный	»

концентрация хрома. Повышение температуры при активировании, как мы уже отмечали, отражается на отношении Cr^{VI} к Cr^{III}, и, следовательно, повышение концентрации хрома влияет на активность катализатора. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, содержание Cr^{VI} падает с увеличением концентрации хрома на алюмосиликате (опыты № 4—5). Оптимальная концентрация хрома на алюмосиликате 3—4%.



Фиг. 5. Термограмма готового катализатора, активированного при 450°, указывающая на его большую сорбционную способность

Фиг. 6. Термограмма дезактивированного катализатора

Влияние продолжительности активирования катализатора на его состав и активность. Алюмосиликат, пропитанный 6%-ным раствором CrO_3 после сушки при 105—110° в течение 3 час., подвергался нагреванию в токе воздуха (350 : 1) при максимальной температуре внутри слоя 480°. Подъем до 480° продолжался 1 час. Данные по влиянию продолжительности активирования на активность катализатора приведены в табл. 4.

Таблица 4

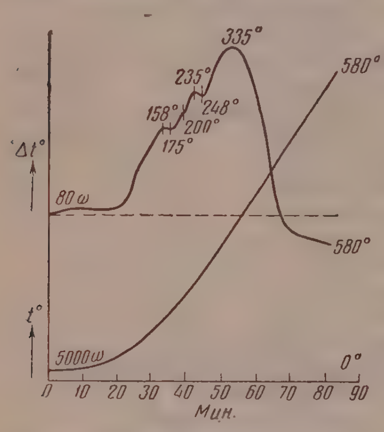
Влияние продолжительности активирования на активность катализатора

№ опыта	Время нагревания в часах	Количество Cr^{VI}		Активность
		до активирования	после активирования	
1	2	3	2,3—2,58	Неактивен
2	4—5	3	2,6—2,5	Активен
3	6	3	1,9—2,0	»
4	8—9	3	1,3—1,5	Менее активен

Наилучшие результаты были получены при 4—5-часовом нагреванип. При 2-часовой продолжительности нагревания катализатор неактивен, хотя количество Cr^{VI} удовлетворительное. Двухчасовое нагревание недостаточно для необходимой степени дегидратации алюмосиликата, 8-часовое нагревание ведет к уменьшению Cr^{VI}; так, катализатор после 4-часового активирования содержал 66% Cr^{VI} по отношению к первоначальному. При дальнейшем нагревании еще в продолжение 4 час. количество Cr^{VI}

упало до 50,0%. Активирование катализатора следует вести непрерывно, в противном случае свойства его ухудшаются. Алюмосиликат, пропитанный $Cr(NO_3)_3$, достаточно активировать 3 часа при 500—550°. Дальнейшее увеличение времени нагревания не дает никаких преимуществ.

Свойства катализатора. Готовый активированный катализатор обладает большой сорбционной способностью, что подтверждается термографическим анализом. На фиг. 5 приведена термограмма катализатора, активированного при 450°. Несмотря на предварительное нагревание термограмма этого катализатора (фиг. 5) имеет большой растянутый эндотермический эффект, начинающийся от комнатной температуры с минимумом при 180°. Эффект этот объясняется удалением воды, сорбированной катализатором из воздуха уже после его приготовления, так как вода, внесенная в катализатор при его пропитке, должна была удалиться во время его активирования при 450°. Катализатор рекомендуется тщательно защищать от влаги воздуха, являющегося каталитическим ядом для данной реакции.



Фиг. 7. Термограмма активного катализатора

Интересно сопоставление термограммы неактивных и активных готовых катализаторов. На фиг. 6 дана термограмма неактивного катализатора. Никаких термических эффектов, кроме небольшой размытой волны удаления сорбированной воды на термограмме, не наблюдается. Аналогичную термограмму дал препарат зеленого цвета, не содержащий Cr^{VI}, полученный из алюмосиликата и CrO_3, нагретый до высокой температуры при медленном (100 : 1) пропускании воздуха. Резко отличную термограмму дал активный катализатор красного цвета с относительной концентрацией Cr^{VI} 80%; на его термограмме (фиг. 7), ясно видно два небольших эндотермических эффекта и один большой экзотермический эффект, начинавшийся ~250°. Эти эффекты

Таблица 5

Действие углеводородов на катализатор

№ опыта	Углеводород	Температура взаимодействия в °C	Давление и время контакта	Первоначальное количество хрома и цвет	Колич. Cr^{VI} после взаимодействия	Цвет после взаимодействия	Активн. до взаимодейств. с углеводородами	Активн. после взаимодействия
1	Бензол	50—60	4 часа без давления	1,09	0,8	Темно-коричневый	Активен	Активен
2	Бензол	180	2 часа 18 *атм* (азот)	1,67 красно-коричневый	Следы	Серо-зеленый	»	Неактивен
3	Гексан	20	1 час без давления	1,75 красный	1,70	Коричневый	»	Активен
4	Этилен	20	4 часа 2 *атм*	2,15 красный	2,00	Черно-коричн.	»	»
5	»	50	4 часа без давления		2,10		»	»
6	Изобутилен	—10	3 часа без давления	1,60 красный	1,20	Желто-зеленый	»	Слабо активен

отвечают ступенчатому удалению остаточного кислорода. Экзотермический же эффект при 250°, возможно, отвечает дальнейшему взаимодействию окислов (см. фиг. 1).

Полученный нами хромовый катализатор является не стойким по отношению к различным реагентам и легко теряет кислород, частично восстанавливаясь до трехвалентного состояния. Ниже приводятся данные, характеризующие его взаимодействие с некоторыми углеводородами. После обработки катализатора углеводородами он испытывался на активность для полимеризации этилена. Активность катализатора резко падает при обработке его углеводородами (табл. 5).

ВЫВОДЫ

1. Активность катализатора зависит от отношения Cr^{VI} к Cr^{III} и от степени дегидратации алюмосиликата. Дезактивация катализатора вызывается более полным удалением активного кислорода, наступающим или при слишком высокой температуре, или при недостаточной подаче воздуха.
2. В процессе термической обработки катализатора окись алюминия вступает в химическое взаимодействие с CrO_3, что тормозит восстановление Cr^{VI} в Cr^{III}. Между окисью кремния и CrO_3 взаимодействия не наблюдается.
3. Активирование катализатора до высоких температур необходимо лишь для дегидратации алюмосиликата, так как максимальное количество Cr^{VI} обеспечивается и до нагревания, а взаимодействие Cr с Al начинается при низких температурах (103—108°).
4. Исследованный хромовый катализатор обладает большой сорбционной способностью, легко восстанавливается до Cr^{III} под действием высоких температур и углеводородов.
5. Отработанные катализаторы способны регенерироваться.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
4. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельг. пат. 230617, Chem. Eng. 1955, № 7, 103—104.
2. A. Clark, J. Hogan, R. Banks, W. Lanning, Industr. and Engng. Chem. 48, 1152 (1956).
3. Chem. Week 78, № 20, 101 (1955); Chem. Engng. № 1, 185 (1956); Chem. Engng. News 34, 1997 (1956).
4. J. Chicus, R. Mihail, P. Corlateanu, Rev. Chim., № 6, 406, Рум. (1957).
5. Т. В. Роде. Автореферат диссертации, ИОНХ, М., 1956.
6. А. А. Баландин и Т. В. Роде, Проблемы кинетики и катализа 5, 135 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

Н. И. ШУЙКИН и Н. А. ПОЗДНЯК

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕНТЕНА-1 И 3-МЕТИЛБУТЕНА-1

Изучению превращений изомерных пентенов в различных условиях посвящено довольно много исследований [1—10], из которых следует, что наиболее стойким из них является 2-метилбутен-2 и наименее стойким — пентен-1. Под влиянием изомеризующих катализаторов, как правило, наблюдалось перемещение двойной связи [4]; в контакте лишь с немногими катализаторами происходило одновременно перемещение как двойной связи, так и метильной группы в разветвленных пентенах [5]. В наших работах [11, 12] по алкилированию бензола 3-метилбутеном-1 и пентеном-1 в контакте с хлористым цинком, нанесенным на окись алюминия, было показано, что в условиях алкилирования бензола 3-метилбутен-1 и пентен-1 изомеризуются вследствие перемещения двойной связи, а также разветвления углеродного скелета, главным образом в 2-метилбутен-2. Кроме того, в принятых нами условиях наблюдалось перераспределение водорода с образованием значительного количества изопентана.

В настоящей работе изучались каталитические превращения пентена-1 и 3-метилбутена-1 в контакте с хлористым цинком, нанесенным на окись алюминия, при 350° и давлении 40 *атм* азота. Эти условия оказались оптимальными для алкилирования бензола этими пентенами [11, 12]. Опыты проводились в установке проточного типа. В результате проведенного эксперимента было показано, что пентен-1 и 3-метилбутен-1, так же как и в условиях алкилирования бензола, легко изомеризуются в 2-метилбутен-1 и 2-метилбутен-2; при этом изопентены вследствие перераспределения водорода частично гидрируются в 2-метилбутан:

```
C = C — C — C  ╲
        |        ╲
        C         ╲
                   ╲        H₂
C = C — C — C  ─────────────────→ C — C — C — C
    |              ╱                  |
    C             ╱                   C
                 ╱
C — C = C — C   ╱
    |
    C
```

Некоторое количество пентенов претерпевало полимеризацию, главным образом с образованием димеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитические превращения пентена-1. Пентен-1 был синтезирован действием хлористого аллила на магнийэтилбромид [13]. Полученный пентен-1 имел т. кип. 29,5°; n_D^{20} 1,3718; d_4^{20} 0,6395 и йодное число 370. По литературным данным, пентен-1 характеризуется следующими константами [14]: т. кип. 29,97°; n_D^{20} 1,3715 и d_4^{20} 0,6405. Спектр комбинационного рассеяния показал, что чистота полученного углеводорода составляла 98 %*.

* Спектры комбинационного рассеяния снимались Ю. П. Егоровым, за что авторы выражают ему благодарность.

Пентен-1 в количестве 70,1 *г* (1 *моль*) пропускался над катализатором с объемной скоростью 0,25 час$^{-1}$ при 350°; было получено 65,0 *г* катализата с n_D^{20} 1,4320 и йодным числом 108. Этот катализат подвергался разгонке. Фракции с т. кип. до 95° отбирались на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок, а фракции, кипевшие выше 95°,— на колонке в 20 теоретических тарелок (табл. 1).

Таблица 1

Результаты разгонки катализата пентена-1 при 747 *мм*

Фракция	Т. кип. в °C	Вес в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}	Йодное число	Содержание непредельных углеводородов в %
I	26—28	23,1	1,3570	0,6207	56	15
II	28—34	5,5	1,3640	0,6323	292	88
III	34—38	12,0	1,3790	0,6573	298	95
IV	38—73	4,7	1,3836	0,6690	92	
V	73—105	6,5	1,3930	0,7045	93	
VI	105—139	2,0	1,4140	—	} 85	} 46,5
VII	139—160	3,0	1,4220	—		
VIII	160—178	2,1	1,4380	—	190	
IX	178—190	1,9	1,4790	—	} 65	} 36,0
X	190—200	1,5	1,4840	—		
	Остаток	2,0				

Содержание непредельных углеводородов определялось по методу Маргошеса. Фракция I (т. кип. 26—28°) содержала 15% непредельных углеводородов. После бромирования ее, отгонкой от образовавшихся бромидов был выделен чистый 2-метилбутан с т. кип. 28,5°; n_D^{20} 1,3539; d_4^{20} 0,6200 и 7,0 *г* дибромпентанов, которые кипели в пределах 40—50° (8 *мм*) и имели n_D^{20} 1,5102 и d_4^{20} 1,6810. Следовательно, исследуемая фракция состояла из изопентана и пентенов. Снятием спектра комбинационного рассеяния было показано, что фракция II (т. кип. 28—34°) состояла из 2-метилбутана (~10%), 3-метилбутена-1 (20%), 2-метилбутена-2 (50%) и 2-метилбутена-1 (20%). Таким же путем было найдено, что фракция III (т. кип. 34—38°) состояла из 2-метилбутена-1 (25%) и 2-метилбутена-2 (75%). Из фракции IV (т. выкипания 38—73°) после бромирования было выделено 1,5 *г* предельного углеводорода с т. кип. 55—56°; n_D^{20} 1,3750 и d_4^{20} 1,6625; по своим свойствам он близок к 2,3-диметилбутану, который, по литературным данным [14], имеет: т. кип. 57,99°, n_D^{20} 1,3750 и d_4^{20} 0,6612.

Из-за недостатка вещества состав фракций V—X определить не представлялось возможным. Было лишь найдено, что во фракции V (т. кип. 73—105°) содержится некоторое количество бензола (положительная формолитовая проба). В соединенной фракции IX—X при обработке 82%-ной серной кислотой просульфировалось 40% вещества, а в результате воздействия на остаток серной кислоты, содержащей 2% SO_3, просульфировалось еще 40% продукта. По-видимому, фракции VIII, IX и X состояли из смеси димеров пентенов и продуктов их гидрирования в результате перераспределения водорода.

Таким образом, при 350° и давлении 40 *атм* в контакте с хлористым цинком, нанесенным на окись алюминия, пентен-1 превращается в 2-метилбутан (31,5%), 3-метилбутен-1 (6,8%), 2-метилбутен-2 (17,5%), 2-метилбутен-1 (6,7%) и продукты их уплотнения (37,5%)*.

Каталитические превращения 3-метилбутена-1. 3-Метилбутен-1 был получен дегидратацией чистого изоамилового спирта над окисью алюминия при 280° и тщательной ректификацией катализата на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок; он выкипал в пределах 20—22°

* Подсчет производился на основании результатов спектрального анализа фракций.

(755 *мм*) и имел n_D^{20} 1,3640; d_4^{20} 0,6268; йодное число 362; чистота его соста[вляла] 98,7%. Эти константы близки к приводимым для этого углеводород[а] в литературе [14]: т. кип. 20,6°; n_D^{20} 1,3646; d_4^{20} 0,6272.

В каждый опыт было взято 70,1 *г* 3-метилбутена-1 (1 *моль*), который пр[о]пускался над катализатором с объемной скоростью 0,25 час$^{-1}$. Первы[й] опыт был проведен в контакте с катализатором, уже бывшим в работе в т[е]чение 15 час., а второй опыт — со свежеприготовленным катализатором. Результаты разгонки катализатов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Результаты разгонки катализатов 3-метилбутена-1 при 742 *мм*

Фракция	Опыт № 1, выход катализата 50 *г*			Опыт № 2, выход катализата 47 *г*		
	т. кип. в °С	колич. катализата в *г*	n_D^{20}	количество катализата в *г*	количество катализата в %	n_D^{20}
I	22—28	12,0	1,3650	15,0	32,0	1,3540
II	28—30	11,5	1,3770	9,8		1,3600
III	30—35	8,0	1,3780	2,0	40,8	1,3675
IV	35—38	7,5	1,3820	6,5		1,3820
V	38—120	0,8	1,4060	1,0	2,2	1,4050
VI	120—160	6,5	1,4260	8,0		1,4230
VII	160—190	2,0	1,4415	2,0	25,0	1,4440
	Выше 190	1,0		1,5		

Снятием спектра комбинационного рассеяния было показано, чт[о] соединенная фракция I с т. кип. 22—28° состояла из неизмененного 3-метил[-]бутена-1 и 2-метилбутана. Соединенные фракции II—IV, выкипающи[е] в пределах 28—38°, кроме 2-метилбутана содержали 2-метилбутен-[2] (главным образом) и 2-метилбутен-1. Фракции с т. кип. выше 120°, судя п[о] пределам выкипания и коэффициентам рефракции, представляли собо[й] продукты уплотнения. Таким образом, катализат 3-метилбутена-1 име[л] следующий состав: 2-метилбутана — 32,0%, изопентенов 40,8% и продук[-]тов уплотнения 27,2%.

ВЫВОДЫ

1. При 350° и давлении 40 *атм* в контакте с хлористым цинком, нане[-]сенным на окись алюминия, идет изомеризация углеродной цепочки пен[-]тена-1 с образованием 31% изопентенов, среди которых преобладае[т] 2-метилбутен-2.

2. В тех же условиях 3-метилбутен-1 изомеризуется в 2-метилбутен-[1] и 2-метилбутен-2, с преобладанием последнего.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. М. Флавицкий, Ж. русск. физ.-хим. о-ва 7, 103 (1875).
2. C. Hurd, Industr. and Engng. Chem. 26, 50 (1934).
3. C. Hurd, G. Goodyear, J. Amer. Chem. Soc. 58, 235 (1936).
4. R. Ewell, R. Hardy, Industr. and Engng. Chem. 63, 3460 (1941); Н. И. Шуй[-]кин, В. А. Тулупов, Ж. общ. химии 27, 1448 (1957).
5. A. Oblad, J. Messenger, Industr. and Engng. Chem. 39, 1462 (1947).
6. V. Ipatieff, R. Schaad, Industr. and Engng. Chem. 40, 78 (1948).
7. В. Р Жаркова и Б. Л. Молдавский, Ж. общ. химии 18, 1647 (1948)
8. J. Norris, R. Schaad, Industr. and Engng. Chem. 49, 2624 (1927).
9. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной про[-]мышленности, Гостоптехиздат, М., 1949.
10. V. Miller, W. Lowell, Industr. and Engng. Chem. 40, 1138 (1948).
11. Н. И. Шуйкин, Н. А. Поздняк и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1239.
12. Н. И. Шуйкин и Н. А. Поздняк, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 304
13. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт и Г. А. Тарасова, Ж. общ. химии 17, 1503 (1947).
14. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

АЛ. А. ПЕТРОВ, С. Р. СЕРГИЕНКО, Н. А. НЕЧИТАЙЛО и А. Л. ЦЕДИЛИНА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ СОСТАВА $C_{12}-C_{16}$

Растущий интерес к лигроиново-керосиновым фракциям нефтей и нефтепродуктов настойчиво требует как разработки новых методов анализа, так и изучения свойств модельных углеводородов этой области, что в свою очередь связано с синтетическими работами. Так как путь сплошного синтеза, т. е. тот путь, по которому шло исследование бензиновых фракций, здесь, естественно, неприемлем, то задачей исследователя, работающего в области синтеза углеводородов с температурой кипения выше 200°, является выбор наиболее характерных углеводородных структур, так или иначе отражающих свойства и составы соответствующих нефтяных фракций.

В настоящей работе мы остановились на синтезе монометилированных алканов, так как углеводороды этой структурной формы, с температурой кипения выше 200°, изучены относительно мало. Кроме того, в данном частном случае можно осуществить синтез всех теоретически возможных изомеров, так как монометилзамещенных алканов состава $C_{12}-C_{16}$ существует всего лишь 29 соединений — число, весьма ограниченное для углеводородов столь высокого молекулярного веса. Надо отметить, что упомянутые монометилзамещенные алканы имеют несомненный практический интерес, так как они являются термодинамически устойчивыми структурными формами углеводородов, а, кроме того, по своим свойствам (температурам кристаллизации, вязкостям, цетановым числам) удовлетворяют техническим требованиям моторного парка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углеводороды были синтезированы по реакции Гриньяра, в основном взаимодействием нормальных магнийбромалкилов с метилкетонами. Как известно, этот вид реакции Гриньяра протекает наименее осложненно, и чистота получаемых углеводородов зависит в основном от степени чистоты исходных реактивов. В нашей работе мы уделили большое внимание приготовлению и очистке бромидов, получаемых кипячением первичных спиртов со смесью 48% бромистоводородной и серной кислот. Полученные этим путем бромиды промывались концентрированной серной кислотой, а затем 50—60%-ным водным метанолом, хорошо растворяющим возможные загрязнения: остатки спиртов, простые эфиры спиртов и пр.

Метилкетоны, за исключением двух низших гомологов, получались кетонным расщеплением соответствующих алкилацетоуксусных кислот, синтезируемых из натрацетоуксусного эфира и бромистых алкилов. Во изменение имеющихся в литературе методик [1], алкилирование ацетоуксусного эфира проводилось в растворе метилового спирта, что позволило избежать кропотливой работы по осушке применяемого обычно этилового спирта. Выходы кетонов при этом практически не изменились.

Условия синтеза третичных спиртов, по Гриньяру, достаточно хорошо известны, чтобы на них останавливаться подробно. Получаемые в каче-

стве полупродуктов синтеза третичные спирты, в дальнейшем дегидратировались в газовой фазе над чистой окисью алюминия при 280°, причем дегидратация спиртов состава C_{14} и выше проводилась в вакууме при 7—10 *мм*. Предварительно было установлено, что применяемый образец окиси алюминия не катализирует реакций изменения углеродного скелета олефинов. Полученные олефины перегонялись над натрием и в дальнейшем подвергались гидрированию в автоклаве над никелем Ренея при 150—170° и 100—120 *атм*. Ввиду того, что олефины не представляли собой индивидуальных соединений, так как дегидратация третичных спиртов, в общем случае, протекает по трем направлениям, то свойства этих смесей мы не приводим. В то же время можно отметить, что, по данным бромирования [2], полученные непредельные углеводороды состояли на 97—99% из смесей углеводородов ожидаемых структурных форм, образующих после гидрирования искомый парафиновый углеводород. Полученные в результате гидрирования парафиновые углеводороды вторично перегонялись над натрием, а затем разгонялись в вакуумной ректификационной колонке в 18 теоретических тарелок. Колонка была снабжена маностатом, вакуумметром и вакуумным приемником для непрерывного отбора фракций. Краткость орошения составляла 20 : 1. Для исследования отбирались углеводородные фракции, кипящие в пределах 0,1—0,2°, количество которых составляло обычно не менее 70—80% от загрузки. Количество полученных таким путем углеводородов было различным и колебалось в пределах 10—40 *г*.

Для определения температуры застывания — кристаллизации, так как все монометилзамещенные алканы этой области застывают в виде кристаллов, мы использовали кривые нагревания, записываемые на фоторегистрирующем пирометре Курнакова, с применением автоматической записи. Характер кривой плавления в известной степени свидетельствует и о степени чистоты тех же алканов. Кроме того, степень чистоты некоторых углеводородов была определена более точно при помощи специальной прецизионной термографической установки *. Проведенные определения показали, что, в среднем, степень чистоты полученных нами углеводородов составляла 97—98%. Эта степень чистоты вполне достаточна для ряда исследований. Так, например, понижение температуры кристаллизации от наличия 2 мол. % примесей составляет, ввиду небольших криоскопических констант данных углеводородов, только 0,3—0,5°.

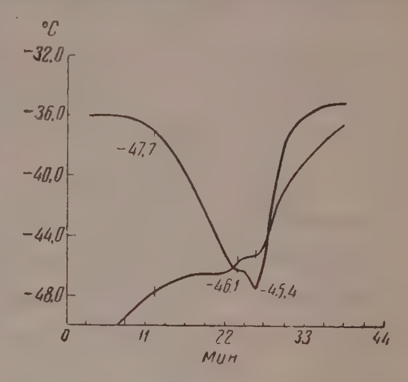
Для записи термограмм применялся специальный алюминиевый блок, сконструированный в Институте общей и неорганической химии АН СССР [3]. Ввиду того, что разветвленные парафины значительно переохлаждаются, для установления точек плавления записывались кривые нагревания углеводородов, предварительно охлажденных значительно ниже температуры затвердевания. Точность отсчета температуры по кривым составляла, в среднем, 0,1°. Приводимые значения температур плавления являются средними из 3—4 определений. Колебания между параллельными определениями температуры плавления одного и того же углеводорода составляли от $\pm 0,2$ до $-0,5°$. Благодаря применению дифференциальной термопары и автоматической записи на кривых нагревания четко фиксировалась динамика перехода из твердого состояния в изотропно-жидкое, т. е. фиксировался процесс плавления.

На фиг. 1 помещена типичная кривая плавления одного из исследованных нами углеводородов, а именно — 2-метилундекана. Горизонтальный отрезок дифференциальной записи соответствует отсутствию фазовых превращений в этой области, несмотря на повышение температуры, отмечаемое простой термопарой. При температуре, близкой к —48°, отмечается отклонение дифференциальной записи, соответствующее началу процесса

---

* Определения выполнены в лаборатории химии нефти нашего института Н. И. Лященкевичем, которому авторы выражают глубокую благодарность.

плавления. Максимум отклонения соответствует концу плавления, т. е. переходу последних частиц твердой фазы в жидкое состояние. В то же время на приведенной термограмме 2-метилундекана дифференциальная запись показывает, что процесс плавления этого углеводорода протекает в две стадии, которым соответствуют тепловые эффекты при —46 и 45,4°. Наличие двойных эффектов при плавлении характерно и для большинства других исследованных нами углеводородов, причем в некоторых случаях эти эффекты выражены очень резко, в то время как в других случаях они едва заметны. Простая запись также отражает этот сложный фазовый переход наличием второй остановки при —45,4°.



Фиг. 1. Кривая плавления 2-метилундекана

Так как чаще всего принято говорить о температурах кристаллизации углеводородов, то мы в дальнейшем будем называть полученные нами температуры плавления температурами кристаллизации, хотя эти величины по абсолютному значению могут несколько различаться между собой. Все приводимые в данной работе численные значения температур плавления (кристаллизации) относятся к конечной точке перехода из твердого состояния в жидкое, т. е. к максимуму второго эндотермического эффекта. Это обстоятельство важно учитывать при сопоставлении температур плавления разветвленных парафинов, определенных различными методами, так как некоторые способы определения температур плавления могут фиксировать преимущественно лишь отдельные этапы плавления.

Наличие фазовых переходов вблизи точки плавления описано в литературе для широкого круга органических и неорганических веществ; особенно ярко оно проявляется при изучении кривых удельной теплоемкости [4]. В изученных нами углеводородах, в некоторых случаях, отмечались фазовые превращения, лежащие ниже температур кристаллизации, т. е. превращения в твердом состоянии. Эти вопросы будут изучены в дальнейшем.

Результаты опытов

Свойства синтезированных нами углеводородов представлены в таблице. По данным этой таблицы можно заметить, что такие свойства, как плотность и показатель преломления, мало зависят от положения боковой метильной группы в основной цепи (несколько особое место занимают 2-метилалканы). Это наблюдение полностью соответствует предположению Татевского [5] о том, что плотность, показатель преломления, а также и молекулярная рефракция могут быть вычислены только на основании количества различных типов углерод-углеродных связей в алканах. При этом количество различных типов связей С—С в любом монометилзамещенном алкане (кроме 2-метилалкана) данного молекулярного веса постоянно.

Надо отметить, что абсолютные значения плотностей, вычисленные по Татевскому, несколько превышают полученные экспериментально. Например, для монометилзамещенных алканов $C_{16}H_{34}$ расчет дает плотность 0,7813; экспериментально среднее d_4^{20} составляет 0,7750. Это расхождение легко исправить, приняв несколько увеличенное значение составляющей удельного объема для связи типа А 2,2, т. е. связи между вторичными углеродными атомами. Характерно также, что вычисленные и экспериментально найденные плотности сильно разветвленных алканов, имеющих небольшое

Таблица

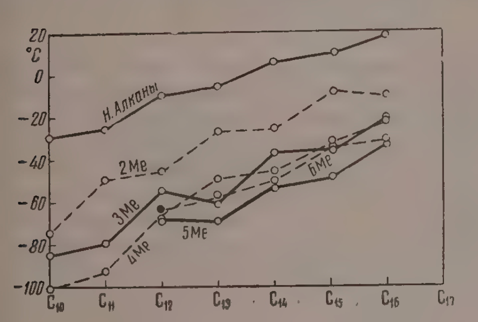
Свойства и способы получения углеводородов

Наименование углеводорода	Темп. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Температура кристаллизации в °C	Способ получения
2-Метилундекан	95,5 (16)	1,4198	0,7458	—45,6	Из магнийбромнонила и ацетона
3-Метилундекан	97,5 (16)	1,4222	0,7516	—54,7	Из магнийбромоктила и метилэтилкетона
4-Метилундекан	93 (15)	1,4223	0,7501	—66,7	Из магнийбромгептила и метилпропилкетона
5-Метилундекан	95,5 (17)	1,4217	0,7510	—67,8	Из магнийбромгексила и метилбутилкетона
6-Метилундекан	93 (16)	1,4218	0,7498	—63,9	Из магнийбромамила и метиламилкетона
2-Метилдодекан	103 (10,5)	1,4235	0,7542	—27,6	Из магнийбромдецила и ацетона
3-Метилдодекан	111 (15)	1,4266	0,7597	—60,9	Из магнийбромнонила и метилэтилкетона
4-Метилдодекан	101,5 (14)	1,4255	0,7579	—49,5	Из магнийбромоктила и метилпропилкетона
5-Метилдодекан	112 (17)	1,4253	0,7590	—69,6	Из магнийбромгептила и метилбутилкетона
6-Метилдодекан	106 (13)	1,4258	0,7570	—58,2	Из магнийбромгексила и метиламилкетона
2-Метилтридекан	121,5 (12)	1,4270	0,7603	—25,9	Из магниййодметила и метиллаурината
3-Метилтридекан	125,5 (14)	1,4292	0,7663	—37,5	Из магнийбромдецила и метилэтилкетона
4-Метилтридекан	127 (18)	1,4294	0,7668	—45,8	Из магнийбромнонила и метилпропилкетона
5-Метилтридекан	117,5 (11,5)	1,4289	0,7639	—53,6	Из магнийбромоктила и метилбутилкетона
6-Метилтридекан	117 (10,5)	1,4290	0,7646	—50,6	Из магнийбромгептила и метиламилкетона
7-Метилтридекан	125,5 (16,5)	1,4291	0,7636	—40,2	Из магнийбромгексила и этилацетата
4-Метилтетрадекан	135 (12)	1,4322	0,7713	—32,9	Из магнийбромпропила и метилдецилкетона
5-Метилтетрадекан	141,5 (17)	1,4319	0,7706	—49,3	Из магнийбромнонила и метилбутилкетона
6-Метилтетрадекан	134 (12,5)	1,4315	0,7689	—35,4	Из магнийбромоктила и метиламилкетона
7-Метилтетрадекан	140 (11,5)	1,4316	0,7697	—48,0	Из магнийбромгексила и метилгептилкетона
2-Метилпентадекан	155,5 (17)	1,4331	0,7714	—10,8	Из магнийбромизобутила и лауринового альдегида
4-Метилпентадекан	152,5 (15)	1,4347	0,7750	—23,0	Из магнийбромпропила и метилундецилкетона
5-Метилпентадекан	148,5 (13,5)	1,4348	0,7751	—33,4	Из магнийбромдецила и метилбутилкетона
6-Метилпентадекан	142,5 (10)	1,4343	0,7758	—32,1	Из магнийбромнонила и метиламилкетона
7-Метилпентадекан	142 (11)	1,4343	0,7748	—30,8	Из магнийбромгексила и метилоктилкетона
8-Метилпентадекан	150 (15)	1,4341	0,7744	—29,3	Из магнийбромгептила и этилацетата

число связей типа А 2,2, совпадают уже значительно лучше. Например для 2,5,8-триметилнонана: d_4^{20} расчет. $= 0,7560$; d_4^{20} экспер. среднее $= 0,7550$.

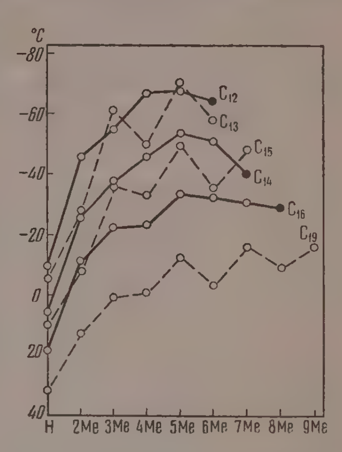
Совпадение между вычисленными по способу Татевского и экспериментально найденными молекулярными рефракциями во всех случаях вполне удовлетворительно. Например, у монозамещенных $C_{16}H_{34}$: MR_D расчет. $= 76,23$; MR_D вычисл. $= 76,15$.

Значительно больше влияет положение боковой метильной группы на температуры кристаллизации углеводородов. Собственно говоря, это обстоятельство и побудило нас предпринять синтез всех теоретически возможных монометилзамещенных алканов данного молекулярного веса. Следует отметить, что к началу данной работы из 29 возможных изомеров были охарактеризованы только два: 2-метилтетрадекан и 3-метилпентадекан [6]. В настоящее время имеются сведения о свойствах 2-метилтридекана [7] и 7-метилтридекана [8]. Кроме того, в одной работе приведены



Фиг. 2. Температура застывания различных гомологов C_{12} — C_{16}

(• — симметричная структура)



Фиг. 3. Температура застывания различных изомеров алканов C_{12} — C_{19}

(• — симметричная структура)

температуры кристаллизации некоторых 2- и 3-метилалканов без описания остальных свойств, а также без указания методов синтеза и чистоты полученных углеводородов [9].

Вернемся, однако, к таблице. При рассмотрении данных по температурам кристаллизации можно заметить, что абсолютные значения этих величин при переходе от одного гомолога * к другому, например от 2-метилундекана к 2-метилдодекану и т. д., а также при переходе от одного изомера к другому, меняются неравномерно. Важно обсудить причины этих температурных скачков. Температуры кристаллизации углеводородов данного структурного типа имеют тенденцию к повышению по мере роста молекулярного веса углеводорода и к понижению, по мере передвижения боковой метильной группы к центру молекулы среди углеводородов равного молекулярного веса. Соответствующий материал представлен на фиг. 2 и 3, построенный по данным таблицы, где приведено графическое изображение изменений температур кристаллизации как для гомологических рядов (2-метилалканы, 3-метилалканы и т. д.), так и для различных изомеров **. В первом случае кривые показывают изменение температур кристаллизации при переходе от одного гомолога к другому, во втором — соответствующие изменения при переходе от одного изомера к другому. Как видно, и при таком расположении материала значения температур кристаллизации углеводородов изменяются неравномерно.

Причины этой неравномерности, очевидно, заключены в том, что на абсолютное значение температуры кристаллизации, кроме указанных

---

* В настоящей работе мы распространили понятие гомологии на классы углеводородов, имеющих общий структурный признак. Таким образом, рассматриваются «гомологические ряды» 2-метилалканов, 3-метилалканов и т. д.

** На фиг. 2 и 3 помещены также температуры кристаллизации разветвленных нонадеканов, заимствованные из работы [10] и взятые из справочников температуры кристаллизации некоторых других близких по строению и молекулярному весу углеводородов.

выше факторов, влияет также четное или нечетное количество углеродных атомов в основной углеродной цепи. Как известно, соединения с нечетным числом углеродных атомов в основной цепи имеют относительно более низкие температуры кристаллизации. В связи с этим переход к следующему, более высокомолекулярному, гомологу может сопровождаться резким повышением температуры кристаллизации в том случае, когда этот переход сопряжен с изменением нечетного числа углеродных атомов на четное, в противоположном случае изменение температуры кристаллизации будет незначительным. Понятно, что в первом случае оба фактора: изменение нечетного количества углеродных атомов на четное и повышение молекулярного веса влияют на значение температуры кристаллизации в одном направлении, в то время как во втором случае те же влияния противоположны друг другу.

Все эти закономерности хорошо известны как для гомологических рядов алканов нормального строения, так и для гомологического ряда жирных кислот. Однако на основании полученных нами данных можно предположить, что аналогичные закономерности распространяются и на разветвленные алканы. Действительно, если проанализировать значения температур кристаллизации 2-метилалканов, то можно заметить, что переход к следующему более высокомолекулярному гомологу сопровождается резким повышением температуры только в тех случаях, когда это связано с изменением нечетного числа углеродных атомов в основной цепи на четное. В противоположных случаях этот переход почти не влияет на значение температуры кристаллизации. Так как основная углеродная цепь 2-метилалканов содержит на один углеродный атом меньше, чем углеродная цепь соответствующих н.алканов, то резким изменениям температур кристаллизации н. алканов в гомологических рядах будут отвечать слабые изменения температуры кристаллизации 2-метилалканов и наоборот (см. таблицу, фиг. 2).

Для 3-метилалканов, 4-метилалканов и т. д. можно было ожидать, что характер изменения температур кристаллизации этих углеводородов будет соответствовать изменениям температуры кристаллизации 2-метилалканов, так как все эти углеводороды при равном молекулярном весе содержат одинаковое количество углеродных атомов в основной цепи. Однако полученные нами опытные данные не подтвердили этого. Более того, оказалось, что скачкообразное изменение температуры характерно не только для переходов от одного гомолога к другому, но также и от одного изомера к другому, например от 3-метилалканов к 4-метилалканам и т. д. Таким образом, характер изменения температуры кристаллизации н. алканов оказался совпадающим с температурами кристаллизации 3-метилалканов и 5-метилалканов. В то же время изменениям температуры кристаллизации 2-метилалканов соответствуют изменения температуры кристаллизации 4-метилалканов и 6-метилалканов (фиг. 2).

Объяснение этому можно найти, если предположить, что кристаллизация монометилзамещенных алканов происходит таким образом, что основная углеродная цепь имеет наиболее короткую для данного строения форму. Иначе говоря, 3-метилалканы кристаллизуются в виде 2-этилалканов, 4-метилалканы в виде 2-пропилалканов и т. д.*

```
C—C—C—R → C—C—R;      C—C—C—C—R → C—C—R
    |         |             |         |
    C         C             C         C
              |                       |
              C                       C
                                      |
                                      C
```

* Кристаллизация 3-метилалканов в виде 2-этилалканов была предположена в работе [8].

Понятно, что в этом случае переход от одного монометилзамещенного изомера к другому будет сопровождаться периодическим изменением числа углеродных атомов в основной цепи, а следовательно, будет иметь место и соответствующее влияние четного или нечетного числа тех же атомов.

Следует отметить, что среди изомеров с боковой метильной группой, расположенной в центральной части молекулы, влияние четного или нечетного числа углеродных атомов в основной цепи значительно сильнее влияния перемещения метильной группы, поэтому часто переход от одного изомера к другому с более удаленной от края боковой метильной группой сопровождается заметным повышением температуры кристаллизации соответствующих углеводородов (например, 5-метилтетрадекан→6-метилтетрадекан и пр., фиг. 3).

При внимательном рассмотрении таблицы, а также фиг. 2 и 3 можно заметить и некоторые исключения из отмеченных закономерностей. Так, например, выпадает значение температуры кристаллизации 4-метилундекана, причем повторно проведенный синтез этого углеводорода не исправил положения. Судя по графику, приведенному на фиг. 2, не исключена возможность, что отклонение это связано с ошибкой в определении температуры кристаллизации 4-метилдекана [11]. Не везде также совпадают углы наклона кривых (фиг. 2) для углеводородов, имеющих одинаковый характер изменения температур кристаллизации (н. алканы и 3-метилалканы; 2-метилалканы и 4-метилалканы и пр.). В то же время общий характер этих кривых и характер переломов обычно совпадают. Мы далеки от мысли, что все эти кривые должны быть строго параллельными, так как изменения температур кристаллизации углеводородов достаточно сложны, однако следует учесть также и то обстоятельство, что в ряде случаев на характер излома кривых влияет наличие симметрии некоторых углеводородов (6-метилундекан, 7-метилтридекан, 8-метилпентадекан). Как известно, наличие симметрии обычно повышает температуры кристаллизации алканов.

ВЫВОДЫ

1. Проведен синтез и описаны свойства 26 монометилзамещенных алканов состава C_{12} — C_{16}.

2. На основании полученных данных установлены закономерности в температурах кристаллизации этих углеводородов и предположено, что кристаллизация монометилзамещенных алканов протекает с образованием структур, имеющих наиболее короткую основную углеродную цепь.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
5.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. «Синтезы органических препаратов», № 1, ИЛ, М., 1949, стр. 247.
2. А. А. Петров, Химия и технология топлива, № 7, 24 (1956).
3. Г. Б. Равич, В. А. Вольнова и Г. Г. Цуринов, Изв. СФХА АН СССР, 25, 41 (1954).
4. A. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc., 34, 282 (1938).
5. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. МГУ, М., 1953.
6. H. Lunshof, J. Van Steinis, H. Waterman, Recueil trav. chim. 66, 348 (1947).
7. А. Д. Петров, В. М. Мелехин, Ж. общ. химии 25, 1327 (1955).
8. E. Terres, F. Gebert, D. Fisher, Brennstoff Chemie, N 17/18, 263 (1954).
9. R. Shiessler и др., Proc. Amer. Petrol. Inst. 26, 254 (1946).
10. G. Sörensen, N. Sörensen, Acta chem. scand. 2, 166 (1948).
11. F. Whitmore, H. Orem, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2573 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

С. С. НОВИКОВ и В. М. БЕЛИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НИТРОПИРРОЛОВ

СООБЩЕНИЕ 1. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПИРРОЛЬНОГО ЦИКЛА

Ранее одним из нас были обнаружены некоторые аномалии, имеющие место при конденсации нитроуксусного эфира с альдегидами [1]. Имея в виду исследовать такие конденсации с другими соединениями подобного рода, мы осуществили реакцию α, β, β-тринитропропионового альдегида [2] с формалином и метиламином. Поскольку сам альдегид неустойчив, мы использовали Шиффово основание с метиламином, так называемый метилимид тринитропропионового альдегида. Вместо ожидаемого основания Манниха нами было получено соединение с т. пл. 170°, которому по данным элементарного анализа и химическим свойствам мы приписали строение 1-метил-3,4-динитропиррола. Положение нитрогрупп в пиррольном цикле мы выбрали на основании вероятного течения этой реакции по следующей схеме:

$$(O_2N)_2CHCH(NO_2)CH=NCH_3 + CH_2O + CH_3NH_2 \xrightarrow{(1)} \left[\begin{array}{ccc} (O_2N)_2C & — & CHNO_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH \\ | & & \| \\ NH & & N \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}\right] \xrightarrow{(2)}$$

$$\rightarrow \left[\begin{array}{ccc} (O_2N)_2C & — & CNO_2 \\ | & & \| \\ CH_2 & & CH \\ | & & | \\ NH & & NH \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}\right] \xrightarrow[(3)]{-CH_3NH_2} \left[\begin{array}{ccc} (O_2N)_2C & — & CNO_2 \\ | & & \| \\ H_2C & & CH \\ & \diagdown N \diagup & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}\right] \xrightarrow[(4)]{-HNO_2} \begin{array}{ccc} O_2N & \square & NO_2 \\ & N & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Для подтверждения предложенной схемы реакции мы исследовали процесс отщепления метиламиногруппы при циклизации. Интересно было установить, какой из атомов азота остается в ядре. Если изобразить получающийся диамин в более общем виде, то видно, что при его разложении имеет место конкуренция между двумя аминогруппами:

$$\begin{array}{cccc} (O_2N)_2C & — & — & CNO_2 \\ \diagup & & & \diagdown\diagdown \\ H_2C & & & CH \\ \diagdown NH & & & HN \diagup \\ | & & & | \\ R^2 & & & R^1 \end{array}$$

Мы провели реакцию с соединениями, имеющими различные радикалы R^1 и R^2. При этом выяснилось, что если $R^1 = CH_3$ (метилимид тринитропропионового альдегида), то независимо от взятого амина R^2NH_2 всегда получается метилдинитропиррол. Это не значит, однако, что всегда отщепляется только амин R^2NH_2. Скорее напрашивается вывод, что преимуще-

венно остается метиламин, может быть, как более основной. Этиламино-руппа может конкурировать с метиламином: так, при проведении реакции этилимида с этиламином и CH_2O получены в сравнимых количествах метил- и 1-этилдинитропирролы. Последний получен также при конденсации дикалиевой соли тринитропропионового альдегида с CH_2O и соляноксилым этиламином. Реакция анила тринитропионового альдегида с H_2O и метиламином ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$) приводит только к N-метилинитропирролу.

В подтверждение приведенной схемы следует также отметить,что в итературе имеются примеры подобных циклизаций [3]. Происходящее второй стадии перемещение двойной связи также имеет аналогию в литратуре [4]. Кроме того, известно подобное отщепление нитрогруппы [5]. кончательное доказательство строения метилдинитропиррола было нами олучено после изучения ультрафиолетовых спектров ряда специально нтезированных нитропирролов. Далее нам удалось установить, что нитропиррол может быть получен непосредственно из дикалиевой соли инитропропионового альдегида, минуя стадию метилимида. Исходная икалиевая соль тринитропропионового альдегида была получена из β-дибром-β-формилакриловой кислоты [2], которая в свою очередь полулась нами по модифицированной методике Симониса [6].

В процессе работы мы сделали наблюдение, что при действии брома на икалиевую соль тринитропропионового альдегида происходит замещение рмильной группы на бром и получается 1,1,2-трибром-1,2,2-тринитро-ан:

$$\begin{matrix} KOON \\ \quad\diagdown \\ \quad C \\ \quad\diagup \\ O_2N \end{matrix} = \overset{\displaystyle NOOK}{\overset{\|}{C}} - CHO \rightarrow Br - \underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle Br}{C}} - \underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle Br}{C}} - NO_2$$

о соединение было получено ранее [7] при действии брома на дикалиевую ль тетранитроэтана.

Предлагаемый новый метод синтеза N-замещенных динитропирролов ет удобный препаративный способ получения неизвестных ранее 3,4-нитропирролов. Использование в качестве исходного продукта такого ступного вещества, как фурфурол, заставляет нас искать пути превращея динитропиррола в другие замещенные пирролы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α,β-Дибром-β-формилакриловая кислота из фурфурола. Этот синтез зработан на основе прописи Симонис [6]. В литровую колбу, снабенную мешалкой с резиновым затвором, доходящей до дна колбы, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 40 *г* (0,42 *моль*) рфурола, приливают 360 *мл* воды и при энергичном перемешивании быст- добавляют 312 *г* (100 *мл* — 1,95 *моль*) брома. За первые полминуты привляют 50—60 *мл* брома, затем за каждую минуту ~10 *мл*. В начале ибавления смесь бурно вскипает и при последующем прибавлении бро- продолжает кипеть. Некоторое количество брома при этой операции етает через холодильник. После прибавления всего брома смесь в колбе чинают нагревать горелкой (на сетке). Через 5 мин. снимают холодильк и капельную воронку; в одно из горл вставляют термометр (шарик жидкости) и продолжают кипячение, оставляя одно из горл открытым до екращения выделения паров брома, следя за тем, чтобы температура створа не поднималась выше 122°. Осветленный раствор выливают в акан и охлаждают на ледяной бане. Выпавшие кристаллы отсасывают, омывают на фильтре 1%-ным раствором бисульфита натрия (50 *мл*) ледяной водой (100 *мл*) и сушат на воздухе. Получено ~75 *г* (0,28 *моль*) 0% от теорет.) кислоты светло-желтого или белого цвета с т. пл. 120—121°.

Дикалиевая соль α,β,β-тринитропропионового альдегида [2]. К ра твору 100 *г* (0,39 *моль*) α, β-дибром-β-формилакриловой кислоты в 350 м спирта прибавляют концентрированный водный раствор 130 *г* (1,5 *мол* KNO_2. Смесь разогревается, и происходит выделение газов. При помо периодического охлаждения водой температуру смеси поддерживают в пр делах 30—35°. Через 30 мин. охлаждают, отсасывают выпавшую оранж вую соль, промывают спиртом и сушат на воздухе. Получают таким обр зом 124 *г* неочищенного продукта, который прямо употребляется для дал нейшего синтеза. В целях безопасности работы (соль взрывает при удар соль, не высушивая, растворяют в воде и, немного подщелочив аммиак (соль, неустойчива в нейтральном и особенно в кислом растворе), пуска в дальнейшие реакции. На воздухе соль совершенно устойчива. Если сы рой продукт растворить в воде и высадить спиртом, то из 20 *г* получа 7,5 *г* более чистой дикалиевой соли.

Монокалиевая соль метилимида тринитропропионового альдегид 100 *г* сухой дикалиевой соли растирают в кашицу с концентрированны NH_4OH и прибавляют 25 *г* солянокислого метиламина. Через час пер мешивания осадок становится из оранжевого желтым; его отфильтровы вают и промывают спиртом; получают 100 *г* продукта.

Метилимин тринитропропионового альдегида. 100 *г* монокалиево соли размешивают с 150 *мл* воды, отфильтровывают и фильтрат отбрась вают. Отфильтрованную соль обрабатывают последовательно порциями п 250 *мл* воды, каждый раз отфильтровывая, пока вся соль не перейдет раствор. Общее количество приблизительно 7—8 порций. Полученный ра твор подкисляют разбавленной (1 : 1) серной кислотой. Выпадающий ме тиламин отсасывают, промывают водой и сушат; выход 36—40 *г*; разла гается при 70°

	Найдено %:	C 23,26; 23,50;	H 3,07; 2,86;	N 27,04; 26,83
$C_4H_6O_6N_4$.	Вычислено %:	C 23,30,	H 2,91	N 27,18

Конденсация метилимида с метиламидом и формальдегидом. 36 метилимида размешивают с 50 *мл* воды и к полученной смеси добавля 26 *г* 20,8%-ного водного раствора метиламина. Вещество, перешедш в раствор (красное окрашивание), может снова вскоре выпасть в осадо Прибавляют 1 *моль* формалина и еще небольшой избыток так, чтобы кра ный раствор стал желтым. При этом происходит небольшое разогревани и вспенивание. Выпадает ярко-желтый осадок, который с выделением га зов переходит в кремовый. Реакция длится приблизительно 4 часа. Пр дукт отфильтровывают, промывают водой и сушат; вес 16 *г*; т. пл. 169- 170°. Вещество лучше всего очищается перекристаллизацией из кипяще азотной кислоты уд. в. 1,4

	Найдено %:	C 34,64; 34,84;	H 3,16; 3,22;	N 24,72; 24,92
$C_5H_5O_4N_3$.	Вычислено %:	C 35,10;	H 2,92;	N 24,56

Вещество не растворяется даже в кипящей щелочи, но растворяетс в горячей ледяной уксусной кислоте; нерастворимо в CCl_4; не разлагаетс при нагревании до 250°.

Получение динитропиррола из дикалиевой соли тринитропропионово альдегида. К свежеприготовленному подщелоченному несколькими ка лями NH_4OH раствору дикалиевой соли *, полученной из 50 *г* дибромфо милакриловой кислоты, прибавляют 27,3 *г* солянокислого метиламин и спустя 1—2 мин. 25—30 *мл* 40%-ного раствора формалина. Смесь раз гревается и пенится. Полезно несколько раз встряхнуть колбу. Смес оставляют на ночь. Полученный продукт отфильтровывают, промываю водой и сушат при 100—110°. Получают 14—14,5 *г* динитропиррола с т. пл 162—166°; выход, считая на дибромформилакриловую кислоту, ~40%

* Возможно калиевую соль не отфильтровывать, а декантировать с нее жидку фазу, что избавляет от оперирования с чувствительной к внешним воздействиям соль

Если вместо нитрита калия при получении красной соли брать нитрит натрия, то получающаяся натриевая соль тринитропропионового альдегида остается в растворе. При обработке этого раствора метиламином и формалином аналогично получается динитропиррол, хотя с меньшим выходом; из 5 *г* дибромформилакриловой кислоты получено 0,37 *г* динитропиррола. Если бы удалось увеличить выход, то этот процесс оказался бы значительно выгоднее вышеизложенного.

Конденсация метилимида с этиламином и формалином. 4,2 *г* метилимида размешивают с небольшим количеством воды и прибавляют 4,7 *г* 22,5%-ного водного раствора этиламина (полное растворение осадка). Затем при охлаждении понемногу прибавляют 3,6 *г* 35%-ного формалина. После промывания полученного желтого осадка водой получено 3,44 *г* бесцветного продукта с т. пл. 121—150°. Полученный продукт несколько раз экстрагируется спиртом при 50°. Нерастворимая часть представляет собой N-метилдинитропиррол. Растворяющееся в спирте при 50° вещество, будучи перекристаллизовано из спирта при 45°, имеет т. пл. 103,5—105° и представляет собой не совсем чистый N-этилдинитропиррол.

Конденсация дикалиевой соли тринитропропионового альдегида с этиламином и формальдегидом. Дикалиевая соль, полученная из 2,0 *г* дибромформилакриловой кислоты, растворена в воде, прибавлено 2 капли концентрированного NH_4OH, 0,82 *г* солянокислого этиламина и избыток формалина. После перекристаллизации из азотной кислоты (*d*-1,4) — бесцветные длинные иголочки с т. пл. 107—108°

Найдено %: C 38,74; 38,80; H 3,59; 3,65; N 23,18; 23,08
$C_6H_7N_3O_4$. Вычислено %: C 38,91; H 3,78; N 22,70

Конденсация анила тринитропропионового альдегида с метиламином и формалином. 1,17 *г* анила обработано, как описано выше. Наряду с большим количеством коричневой смолы получено небольшое количество N-метилдинитропиррола.

Бромирование дикалиевой соли тринитропропионового альдегида. 1 *г* дикалиевой соли растворяют с 8 *мл* воды, к которой прибавлено 2 капли концентрированного NH_4OH, и прибавляют понемногу бром до обесцвечивания раствора. Выпадающий осадок тотчас отфильтровывают, выкладывают на пористую пластинку и высушивают. Получено 0,48 *г* бесцветных кристаллов, которые перекристаллизовывают из хлороформа; т. пл. 119,5—120,5°; через год стояния т. пл. 126—127°. Литературные данные [7]: т. пл. 124—125°

Найдено %: C 6,31; 6,41; H следы; N 9,25; 9,27; Br 62,04; 62,53
$C_2Br_3N_3O_6$. Вычислено %: C 6,0; N 10,4; Br 59,6

ВЫВОДЫ

1. Открыта новая реакция образования пиррольного цикла, заключающаяся в конденсации дикалиевой соли α, β, β-тринитропропионового альдегида с формальдегидом и аминами. Получены N-метил и N-этил-3,4-динитропирролы.
2. Предложен механизм этой реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов и В. М. Беликов, Докл. АН СССР 93, 827 (1953); В. М. Беликов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 855.
2. J. Torrey, O. F. Black, Amer. Chem. J. Soc. 24, 452 (1900).
3. C. A. Grob, K. Camenisch, Helv. chim. acta 36, 49 (1953); C. A. Grob, H. B. Shad, Helv. chim. acta 38, 1121 (1955).
4. W. J. Hale, E. M. Honan, J. Amer. Chem. Soc. 41, 770 (1919). W. J. Hale, E. C. Britton, J. Amer. Chem. Soc. 41, 1020(1919).
5. P. Grünander, Gazz. chim. ital. 84, 359 (1954).
6. H. Simonis, Ber. 32, 2085 (1899).
7. R. Scholl, M. Brenneisen, Ber. 31, 642 (1898).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и Е. Н. КАРАУЛОВА

О НЕКОТОРЫХ ЭФИРАХ ТИОЛМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

В последние годы тиоловые эфиры нашли применение в качестве промежуточных продуктов при изготовлении лекарственных веществ [1, 2] и красителей [1], при производстве лаков и политур [3], а также в резиновой [1,2], нефтяной [4] и текстильной промышленности [1, 4, 5]. Появились также сообщения относительно использования тиоловых эфиров в качестве растворителей, инсектицидов [6—9], а также пластификаторов для натурального и искусственного невулканизированного каучуков [10, 11]. В этой связи могли бы представить интерес эфиры тиолмуравьиной кислоты строения

$$H-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow SR\end{matrix}$$

Однако, насколько нам известно, до последнего времени такие эфиры не были описаны. В литературе приведены две попытки их синтеза. В 1885 г. Зейферт [12] пытался получить этиловый эфир тиолмуравьиной кислоты действием этилмеркаптида натрия на фенилформиат, но индивидуального вещества ему выделить не удалось. Автор полагал, что причиной неудачи была легкая омыляемость этилового эфира тиолмуравьиной кислоты водной щелочью. Позднее Губен и Шульце [13] сделали попытку получать тиоформиаты действием меркаптанов на муравьиную кислоту. При этом вместо ожидаемых тиолформиатов они получили эфиры ортотритиомуравьиной кислоты $HC\begin{matrix}\nearrow SR \\ -SR \\ \searrow SR\end{matrix}$. Авторы предположили, что образование этих эфиров происходит в результате ацетализации альдегидной группы первоначально образующегося тиолформиата меркаптаном, присутствующим в реакционной смеси.

Изучая ацилирование сульфгидрильной группы в ряде соединений, мы столкнулись с необходимостью осуществить формилирование этой группы. В качестве формилирующего средства было решено применить смешанный ангидрид муравьиной и уксусной кислот

$$\begin{matrix}CH_3-C=O \\ \searrow \\ O \\ \nearrow \\ HC \\ \searrow O\end{matrix} + RSH \rightarrow HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow SR\end{matrix} \quad (R = C_6H_5CH_2;\ n\text{-}C_4H_9,\ C_2H_5).$$

Этот ангидрид взаимодействует, согласно [14—17], с гидроксилсодержащими соединениями своим формильным остатком. Кроме того, одним из нас [18] было показано, что при ацилировании аминов вышеупомянутым

смешанным ангидридом также происходит исключительно формилирование аминогруппы. При выборе условий взаимодействия смешанного ангидрида с меркаптанами необходимо было считаться с легкостью распада этого ангидрида с образованием окиси углерода и кислоты.

Ниже в качестве примера приводится формилирование бензилмеркаптана. Смесь бензилмеркаптана с избытком ангидрида после стояния при комнатной температуре осторожно нагревалась, причем температура смеси поддерживалась несколько ниже той, при которой начиналось разложение смешанного ангидрида. Признаком разложения служило выделение окиси углерода. Из смеси после разгонки было выделено вещество, оказавшееся, судя по данным элементарного анализа и содержанию окиси углерода в продуктах его распада, бензиловым эфиром тиолмуравьиной кислоты. Действием смешанного ангидрида на н. бутилмеркаптан в аналогичных условиях был получен н. бутиловый эфир тиолмуравьиной кислоты. Из реакционной смеси, образующейся в результате взаимодействия смешанного ангидрида с этилмеркаптаном, этилтиолформиат при помощи фракционированной разгонки выделить не удалось, так как температура его кипения оказалась близкой к температуре кипения смешанного ангидрида. Поэтому для удаления непрореагировавшего ангидрида реакционная смесь обрабатывалась раствором едкой щелочи. Из слоя, не растворившегося в щелочи, был выделен этиловый эфир тиолмуравьиной кислоты; таким образом, предположение Зейферта [12] о том, что этот эфир легко омыляется щелочами, оказалось неверным. На основании полученных нами данных можно также утверждать, что образование эфиров ортотритиолмуравьиной кислоты [13] протекает через стадию эфиров тиолмуравьиной кислоты. Нами было показано, что бензиловый эфир тиолмуравьиной кислоты (в присутствии хлористого водорода) реагирует с бензилмеркаптаном, образуя с количественным выходом бензиловый эфир ортотритиолмуравьиной кислоты

$$HC(SCH_2C_6H_5)_3$$

Нами также было исследовано формилирование фенилгидразина и α-аминопиридина при помощи эфиров тиолмуравьиной кислоты. На примере α-аминопиридина можно сравнить поведение этих эфиров с поведением их кислородных аналогов. Гольдфарбу и Сморгонскому [18] в результате взаимодействия бензилформиата с α-аминопиридином удалось выделить только бензил-α-аминопиридин. Можно было предположить, что в случае тиоловых эфиров реакция может пойти также и в другом направлении. Действительно оказалось, что бензиловый эфир тиолмуравьиной кислоты реагирует с α-аминопиридином с образованием ациламинопроизводного — формил-α-аминопиридина. Аналогично эфиры тиолмуравьиной кислоты ведут себя по отношению к фенилгидразину; при этом образуется, как в случае бензилового, так и бутилового и этилового эфиров, β-формилфенилгидразин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензиловый эфир тиолмуравьиной кислоты. Смесь 10 *г* бензилмеркаптана (1 *моль*) и 14,2 *г* смешанного ангидрида муравьиной и уксусной кислот (2 *моль*) была оставлена на двое суток при комнатной температуре, а затем нагревалась при 45—50° в течение 2 час. (при нагревании выше этой температуры выделялась окись углерода). После повторной перегонки смеси в вакууме выделено 6,1 *г* (48,6% от теорет.) бензилового эфира тиолмуравьиной кислоты с т. кип. 111—113,5° (14 *мм*); т. кип. 124—124,5°

(19 *мм*); т. кип. 236—237° при обычном давлении; n_D^{20}1,5768; d_4^{20}1,1304. Найдено % С 63,01; Н 5,31; C_8H_8OS. Вычислено %: С 63,16; Н 5,26.

Бензиловый эфир тиолмуравьиной кислоты представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с весьма неприятным запахом, напоминающим запах бензилмеркаптана. 0,65 *г* вещества были обработаны концентрированной серной кислотой, и смесь слегка нагрета. Выделилось 93 *мл* окиси углерода (вычислено 96 *мл*).

н.Бутиловый эфир тиолмуравьиной кислоты. Смесь 9 *г* н.бутилмеркаптана (1 *моль*) и 17,6 *г* смешанного ангидрида (2 *моль*) после двухдневного стояния при комнатной температуре нагревалась при 50° в продолжение 2 час. Продукты реакции были разогнаны сначала в вакууме, а затем трижды при обычном давлении. Выделено 2,2 *г* (выход 18,7% от теорет.) бутилового эфира тиолмуравьиной кислоты с т. кип. 148—150°; n_D^{20}1,4609; d_4^{20}0,9834. Найдено %: С 50,80; Н 8,32; $C_5H_{10}OS$. Вычислено %: С 50,85; Н 8,56.

н. Бутиловый эфир тиолмуравьиной кислоты — прозрачная бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах н. бутилмеркаптана.

Этиловый эфир тиолмуравьиной кислоты. Смесь 17,1 *г* этилмеркаптана (1 *моль*) и 49,5 *г* смешанного ангидрида (2 *моль*) оставлена стоять на двое суток, а затем нагревалась при 50° в течение 3 час. Для изучения устойчивости продукта реакции по отношению к воде и раствору щелочи смесь была разделена пополам. К одной половине смеси при охлаждении ледяной водой добавлен 15%-ный раствор едкого кали до щелочной реакции на лакмус. Всплывший при этом слой масла отделен, промыт водой, высушен над прокаленным сульфатом и перегнан. Получено 4,7 *г* этилового эфира тиолмуравьиной кислоты с т. кип. 100—120° (выход 35% от теорет.). Другая половина смеси взбалтывалась с водой, всплывшее масло обрабатывалось, как описано выше; при этом получено несколько меньшее количество вещества с т. кип. 100—102°. Температура кипения этилового эфира тиолмуравьиной кислоты после повторной перегонки 100—101° (753 *мм*); n_D^{20} 1,4681; d_4^{20} 1,0238. Найдено %: С 40,14; Н 6,63; C_3H_6OS. Вычислено %: С 40,00: Н 6,66.

Этиловый эфир тиолмуравьиной кислоты — прозрачная бесцветная летучая жидкость с луковым запахом, напоминающим запах этилмеркаптана; при непродолжительном взбалтывании с раствором щелочи не омыляется.

Взаимодействие бензилового эфира тиолмуравьиной кислоты с бензилмеркаптаном. В смесь 2 *г* бензилового эфира тиолмуравьиной кислоты и 3,5 *г* бензилмеркаптана пропущен сухой хлористый водород. Через несколько минут началось разогревание смеси и выделение белого кристаллического осадка. Кристаллы тщательно промыты спиртом и высушены в эксикаторе над хлористым кальцием. Получено 5,35 *г* (выход 99,4% от теорет.) вещества с т. пл. 102—103°. Смешанная проба его с бензиловым эфиром ортотритиолмуравьиной кислоты, полученным из муравьиной кислоты и бензилмеркаптана по способу Губена и Шульце [13], плавилась при 101,5—102,5°.

Взаимодействие бензилового эфира тиолмуравьиной кислоты с α-аминопиридином. Смесь 2,1 *г* α-аминопиридина и 3,4 *г* бензилового эфира тиолмуравьиной кислоты перегнана в вакууме. При 18 *мм* собраны следующие фракции: I — т. кип. 93—100°-2,45 *г*; II — т. кип. 100—140°-1,0 *г*; III — т. кип. 155—160°-1,6 *г*; фракции I и II представляли собой бесцветные жидкости с запахом бензилмеркаптана. Фракция III при охлаждении застыла в кристаллическую массу с т. пл. 64—69°. Вещество перекристаллизовано из гептана, выделен формил-α-аминопиридин-иглы с т. пл. 73°. Найдено %: N 22,76. $C_6H_6ON_2$. Вычислено %: N 22,95. По данным Чичибабина и Кнунянца [19], температура плавления формиламинопиридина 71°.

Взаимодействие фенилгидразина с тиоловыми эфирами муравьиной кислоты. а) 0,5 *г* этилового эфира тиолмуравьиной кислоты растворены 4 *мл* спирта и смешаны с 3 *г* фенилгидразина. Смесь кипятилась в течение получаса. Выпавшие при охлаждении кристаллы промыты спиртом и высушены в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Получено 0,25 *г* вещества с т. пл. 141°. После перекристаллизации из спирта температура плавления β-формилфенилгидразина 143°. Найдено %: C 62,07; H 5,85. $C_7H_8ON_2$. Вычислено %: C 61,76; H 5,88. По литературным данным [20]: т. пл. 145—146°.

б) из 0,5 *г* бутилового эфира тиолмуравьиной кислоты и 2,3 *г* фенилгидразина 64 *мл* спирта после описанной выше обработки получено 0,2 *г* β-формилфенилгидразина с т. пл. 143°;

в) из 1 *г* бензилового эфира тиолмуравьиной кислоты и 3,5 *г* фенилгидразина в 2 *мл* спирта, как описано выше, получено 0,3 *г* β-формилфенилгидразина с т. пл. 142—143°.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения ранее неизвестных эфиров тиолмуравьиной кислоты.
2. Описаны эфиры тиолмуравьиной кислоты — бензиловый, этиловый и бутиловый.
3. В результате взаимодействия бензилового эфира тиолмуравьиной кислоты с бензилмеркаптаном в присутствии хлористого водорода получен с количественным выходом бензиловый эфир ортотритиолмуравьиной кислоты.
4. Эфиры тиолмуравьиной кислоты могут служить N-формилирующими агентами: действием бензилового эфира тиолмуравьиной кислоты на α-аминопиридин получен формил-α-аминопиридин, в результате взаимодействия всех описанных нами тиолформиатов с фенилгидразином образуется β-формилфенилгидразин.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии Наук СССР

Поступило
11.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Швед. пат. Р. 94913 от 20. IX. 1937; Chem. Zbl. **1939**, II, 4354.
2. Амер. пат. 2402, 560 от 25. VI. 1946; Chem. Abstrs **40**, 5595 (1946).
3. Бельг. пат. 448, 962 от II. 1943; Chem. Abstrs, 42, 209 (1948).
4. Англ. пат. 580, 357 от 4. IX. 1946; Chem. Abstrs **41**, 2077c (1947).
5. Амер. пат. 2, 419,943 от 6. V. 1947; Chem. Abstrs **41**, 5336a (1947).
6. Амер. пат. 2, 458,075 от 4. I. 1949; Chem. Abstrs **43**, 3445a (1949).
7. Амер. пат. 2, 460,436 от 1.II.1949; Chem. Abstrs. **43**, 5447 (1949).
8. Амер. пат. 2, 467,602 от 19.IV.1949; Chem. Abstrs. **43**, 6223a (1949).
9. Амер. пат. 2, 472,897 от 14.VI.1949; Chem. Abstrs. **43**, 6664 (1949).
10. Герм. пат. 810,666 от 13.VIII.1951; Chem. Abstrs. **47**, 8404 (1953).
11. Амер. пат. 2, 629755 от 24.II.1953; Chem. Abstrs, **47**, 7250 (1953).
12. R. Seifert. J. prakt. [2] chem., 31, 462 (1885).
13. J. Houben, K.M. L. Schultze, Ber. 44, 3235 (1911).
14. A. Béhal, Bull. Soc. chim. France [3] 23, 752 (1900).
15. L. S. Glichitch, Compt. rend. 177, 268 (1923).
16. C. D. Hurd, S. S. Drake, O. Fancher, J. Amer. Chem. Soc. 68, 789 (1946).
17. K. Freudenberg, W. Jacob, Ber, 80, 325 (1947).
18. Я. Л. Гольдфарб и Л. М. Сморгонский, Ж. общ. химии 12, 255 (1942).
19. А. Е. Чичибабин, И. Л. Кнунянц, Ber. 64, B, 2839 (1931).
20. L. Claisen, Lieb. Ann. Chem. 287, 368 (1895).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

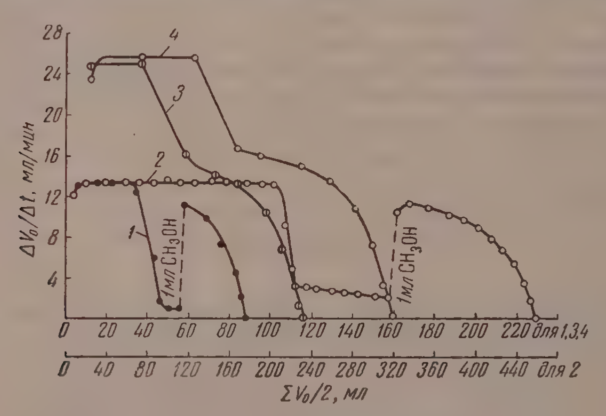
Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Б. Д. ПОЛКОВНИКОВ

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ЦИКЛОПЕНТЕНА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Недавно [1] было показано, что на скелетном никелевом катализаторе при комнатной температуре двойные связи циклопентадиена гидрируются последовательно, с разной скоростью:

$$\text{C}_5\text{H}_6 \xrightarrow[\text{Ni}]{+\text{H}_2} \underset{(\text{I})}{\text{C}_5\text{H}_8} \xrightarrow[\text{Ni}]{+\text{H}_2} \underset{(\text{II})}{\text{C}_5\text{H}_{10}}$$

При гидрировании циклопентадиена в углеводородной среде (циклогексан, бензол) на кинетической кривой наблюдается резкий перелом, так



Фиг. 1. Гидрирование циклопентадиена при 25°:

1—2 — в циклогексане; *3—4* — в 96%-ном этиловом спирте; *1* — 0,1247 *г*; *2* — 0,7452 *г*; *3* — 0,1886 *г*; *4* — 0,2515 *г*

как вторая стадия протекает очень медленно (фиг. 1, кривые *1*, *2*). В спиртовом растворе водород на обеих стадиях поглощается с большой скоростью, и перелом на кинетической кривой менее резок (фиг. 1, кривые *3*, *4*). Представлялось интересным подробно изучить кинетику каждой из этих реакций в отдельности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах применялся свежеприготовленный циклопентадиен (т. кип. 41—42°; n_D^{20}1,4442—1,4446), полученный деполимеризацией его димера при 160—180°. Циклопентен готовился дегидратацией циклопентанола и имел т. кип. 44,2°; n_D^{20}1,4220 и d_4^{20}0,7719. В качестве растворителей при-

менялись циклогексан (т. кип. 81°; n_D^{20}1,4266) и свежеперегнанный 96%-ный этиловый спирт. Объем растворителя 10 *мл*. Катализатор готовился выщелачиванием 50% Ni — Al сплава 20% NaOH в течение 2 час. при 100°, использовался однократно, вес его 0,4 *г*. Реакция проводилась при 25° в стеклянной утке по методике, подробно описанной ранее [1]. На приведенных кинетических кривых по оси ординат отложена скорость поглощения водорода $\frac{\Delta V_0}{\Delta t}$ а по оси абсцисс — объем поглощенного водорода $\frac{\Sigma V_0}{2}$. Объемы водорода на фигурах и в таблицах приведены к нормальным условиям. Все измерения с циклопентадиеном относятся к реакции гидрирования до циклопентена.

Таблица 1

Влияние интенсивности перемешивания на скорость гидрирования циклопентадиена до циклопентена

№ опыта	Растворитель	Вес циклопентадиена в *г*	Число качаний в минуту	Средняя скорость поглощения водорода на стадии I в *мл/мин*	Полупериод реакции в минутах
1	Циклогексан	0,1240	144	4,1	13,0
2	»	0,1240	216	6,1	7,5
3	»	0,1192	400	8,9	7,0
4	»	0,1192	600	14,5	5,0
5	»	0,1270	800	13,5	5,5
6	»	0,1270	860	14,5	5,0
7	96%-ный этиловый спирт	0,1254	400	16,3	3,0
8	»	0,1254	600	19,3	2,5
9	»	0,1254	800	21,0	2,3
10	»	0,1254	1000	21,0	2,4

Вначале изучались условия, в которых обеспечивается протекание реакции в кинетической области. Полученные результаты (табл. 1, опыты № 1—10) показывают, что при увеличении числа качаний от 144 до 600 в минуту скорость гидрирования циклопентадиена в среде циклогексана резко возрастает. Дальнейшее увеличение скорости перемешивания (до 860 качаний в минуту) не оказывает влияния на скорость поглощения водорода. При гидрировании в этиловом спирте переход от диффузионной области к кинетической осуществляется при 600—800 качаниях в минуту. Все последующие опыты проводились в условиях интенсивного перемешивания при 900—1000 качаний в минуту.

Таблица 2

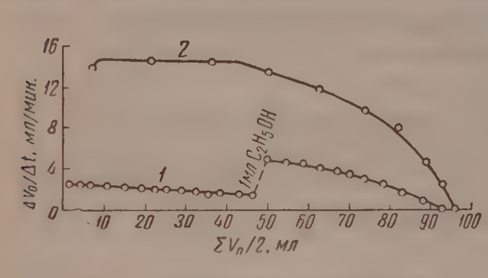
Влияние количества катализатора на скорость гидрирования циклопентадиена до циклопентена
(вес циклопентадиена — 0,1236 *г*, скорость перемешивания — 900 кач/мин)

№ опыта	Вес катализатора в *г*	Средняя скорость поглощения водорода на стадии I в *мл/мин*	Полупериод реакции в минутах
11	0,12	2,1	—
12	0,42	8,6	7,5
13	0,84	21,5	3,7
14	1,26	29,8	2,5

В табл. 2 приведены данные о влиянии количества катализатора на скорость гидрирования циклопентадиена. Из табл. 2 следует, что скорость

реакции возрастает прямо пропорционально увеличению количества катализатора. При увеличении количества катализатора от 0,42 до 1,26 *г* скорость поглощения водорода возрастает с 8,6 до 29,8 *мл/мин*, а полупериод реакции снижается соответственно с 7,5 до 2,5 мин. Такая линейная зависимость скорости реакции от количества катализатора также характерна для кинетической области [2].

Далее изучался порядок реакций гидрирования циклопентадиена и циклопентена. Результаты опытов представлены в табл. 3 и на фиг. 1—2. Из фиг. 1 видно, что как в циклогексане (кривые *1*, *2*), так и в спирте (кривые *3*, *4*) гидрирование циклопентадиена на первые 40—50% протекает по нулевому порядку. Гидрирование циклопентена в спиртовой среде (фиг. 2, кривая *2*) также протекает по нулевому порядку (до поглощения 45% необходимого водорода), а в циклогексане (фиг. 2, кривая *1*) — по порядку, близкому к нулевому.



Фиг. 2. Гидрирование циклопентена

1 — в циклогексане; *2* — в 96%-ном этиловом спирте при 25°

При увеличении начальной концентрации циклопентадиена в 6 раз скорость реакции не изменяется (табл. 3, опыты № 15 и 19), что согласуется с наблюдаемым нулевым порядком реакции. Известно, что для реакций нулевого порядка период половинного превращения прямо пропорционален начальной концентрации. Из табл. 3 видно, что при увеличении концентрации циклопентадиена в 2 или 3 раза полупериод реакции возрастает соответственно в 2 или 3 раза. Так как в наших условиях гидрирование проводится при практически постоянном давлении и в процессе изменяется лишь концентрация непредельного компонента, то наблюдаемый нулевой порядок относится к гидрируемому соединению.

Таблица 3

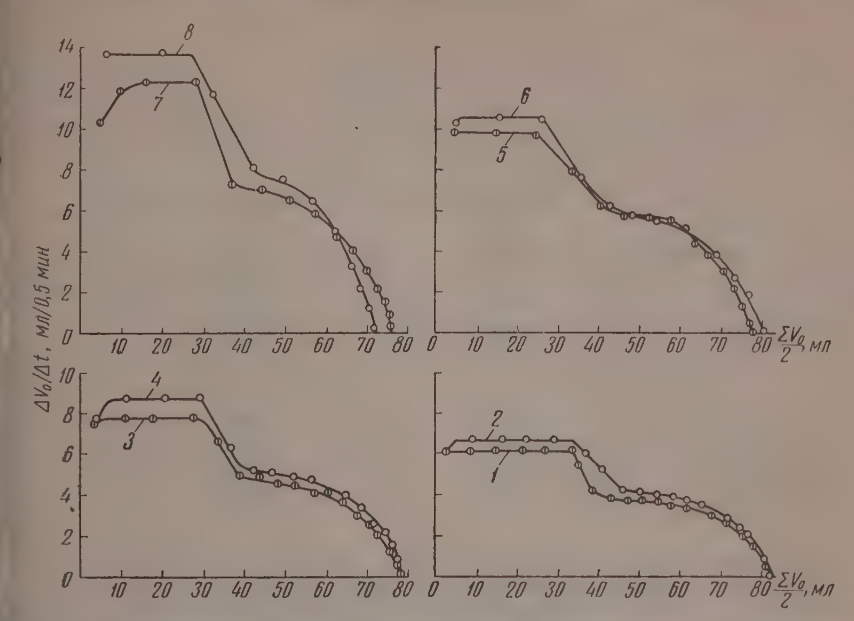
Влияние концентрации циклопентадиена и циклопентена на скорость реакции

(скорость перемешивания — 900 кач/мин)

№ опыта	Вес вещества в *г*	Растворитель	Полупериод реакции в минутах	Константы скорости в *мл/мин*
		Циклопентадиен		
15	0,1247	Циклогексан	4,5	13,3
16	0,1400	»	5,0	13,0
17	0,3767	»	13,0	12,7
18	0,3678	»	13,0	13,9
19	0,7452	»	28,0	13,2
20	0,1257	96%-ный этиловый спирт	1,9	25,5
21	0,1886	»	2,9	25,2
22	0,2515		3,6	25,7
		Циклопентен		
23	0,1311		—	11,8
24	0,2991	96%-ный этиловый спирт	—	14,7

Специальными опытами было установлено, что при прибавлении даже небольших количеств спирта к циклогексану скорость гидрирования циклопентена значительно возрастает. Мы воспользовались этим в опытах при гидрировании циклопентадиена в среде циклогексена, чтобы ускорить процесс на второй его стадии. Из фиг. 1 видно, что после добавления к реа-

гирующей смеси 1 *мл* метилового спирта скорость реакции сильно возрастает, на кинетической кривой появляется резкий максимум, и реакция быстро завершается.



Фиг. 3. Кинетические кривые гидрирования циклопентадиена в 96%-ном этиловом спирте при температуре опыта:

1 — 5°; *2* — 10°; *3* — 15°, *4* — 20°; *5* — 25°; *6* — 30°; *7* — 35°; *8* — 40°

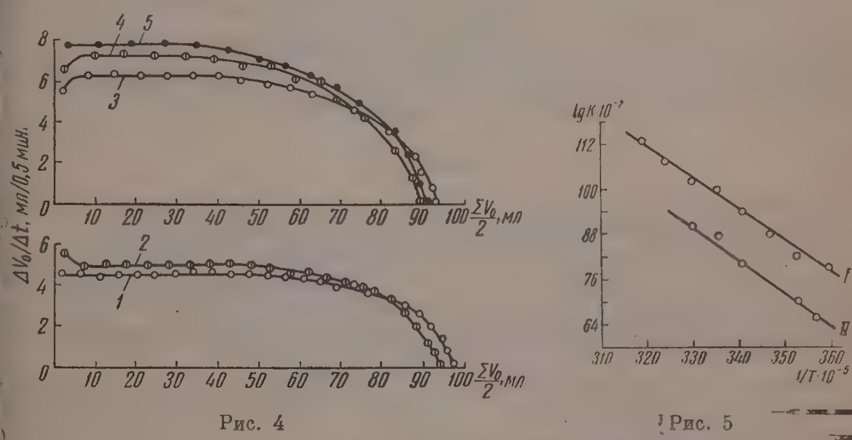


Рис. 4 Рис. 5

иг. 4. Кинетические кривые гидрирования циклопентена в 96%-ном этиловом спирте при температуре опыта:

1 — 7°; *2* — 10°; *3* — 20°; *4* — 25°; *5* — 30°

иг. 5. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры:

I — реакция гидрирования циклопентадиена; *II* — реакция гидрирования циклопентена

В табл. 4 и на фиг. 3, 4 представлены результаты опытов по изучению инетики реакций гидрирования циклопентадиена в интервале темпераур 5—40° и циклопентена в интервале 7—30°. Полученные данные показывают, что константы скорости первой стадии действительно больше,

Таблица 4

Кинетика реакций гидрирования циклопентадиена и циклопентена в 96%-ном этиловом спирте
(скорость перемешивания 1000 кач/мин)

№ опыта	Вес вещества в *г*	Температура в °C	$\frac{1}{T}\,10^{-5}$	Константа скорости в *мл*/0,5 мин.	lg *K*	$\frac{K_t+10}{K_t}$	Q в *ккал/моль*
			Циклопентадиен				
25	0,1254	5	359,4	6,16	0,7895	1,24	
26	0,1254	10	353,1	6,68	0,8248	1,29	
27	0,1254	15	346,9	7,61	0,8814	1,29	
28	0,1254	20	341,0	8,63	0,9360	1,23	
29	0,1258	25	335,4	9,82	0,9921	1,23	3,85
30	0,1258	30	329,9	10,58	1,0245	1,27	
31	0,1245	35	324,4	12,07	1,0817	—	
32	0,1245	40	319,2	12,42	1,1277	—	
			Циклопентен				
33	0,3012	7	356,9	4,60	0,6628	—	
34	0,2989	10	353,1	5,01	0,6998	1,26	
35	0,2989	20	341,0	6,31	0,8000	1,26	4,02
36	0,2998	25	335,4	7,29	0,8627	—	
37	0,2998	30	329,9	7,94	0,8998	—	

чем второй стадии. На фиг. 5 дана логарифмическая зависимость константы скорости реакции от температуры. Как видно, уравнение Аррениуса выполняется, и обе прямые идут почти параллельно. Вычисленные из констант величины энергии активации (Q) для реакции гидрирования циклопентадиена до циклопентена в указанном интервале температур составляют 3,85 *ккал/моль*, а для реакции гидрирования циклопентена — 4,02 *ккал/моль*, т. е. практически одинаковы. Температурный коэффициент обеих реакций невелик и равен 1,3.

Из полученных результатов видно, что последовательность гидрирования двойных связей циклопентадиена нельзя объяснить различием в величинах энергий активаций двух стадий процесса.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась кинетика реакций гидрирования циклопентадиена и циклопентена на скелетном никелевом катализаторе.

2. Обе реакции протекают по нулевому порядку и имеют одинаковый температурный коэффициент. Константы скорости реакции гидрирования циклопентадиена больше констант гидрирования циклопентена при соответствующих температурах, а энергия активации обеих реакций одинакова.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1171.
2. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрирования жиров, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 6

В. В. КОРШАК, А. М. ПОЛЯКОВА и М. Д. СУЧКОВА

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАФТОР-1,3-БУТАДИЕНА

Среди известных в настоящее время перфторолефинов сравнительно мало изучен гексафтор-1,3-бутадиен $CF_2=CF-CF=CF_2$. Это находит свое объяснение отчасти в том, что до последних лет гексафтор-1,3-бутадиен был мало доступен. Хотя еще в 1947 г. был найден метод получения гексафторбутадиена фторированием 1,2-дихлордифторэтилена [1], а позднее — пиролизом трифторхлорэтилена [2], однако лишь в 1952 г. был опубликован метод, позволяющий получать гексафтор-1,3-бутадиен с высоким выходом, исходя из трифторхлорэтилена [3]. Позднее были описаны и другие методы получения [4]. Кроме того, гексафторбутадиен не имеет такого практического значения, какое завоевал себе, например, тетрафторэтилен, способный легко полимеризоваться с образованием исключительного по своим свойствам продукта — тефлона.

В литературе имеются весьма ограниченные сведения, и то большей частью патентные, о способности гексафтор-1,3-бутадиена к полимеризации [1,5—8]. Твердый полимер гексафторбутадиена получен путем применения высокого давления — 10 000 *атм* [6]. Имеются патентные данные о возможности полимеризации гексафтор-1,3-бутадиена в присутствии перекисных инициаторов [7]. Получены также низкомолекулярные продукты полимеризации под действием излучения [8].

Настоящее исследование было предпринято с целью получения более полных сведений о способности гексафтор-1,3-бутадиена к полимеризации и изучения свойств полимера. Нами исследовалась полимеризация гексафторбутадиена с применением различных инициаторов: диэтил-

Таблица 1

Полимеризация гексафтор-1,3-бутадиена в блоке под давлением 6000 *атм* в присутствии инициатора — диэтилпероксидикарбоната

№ опыта	Условия полимеризации: количество мономера в г	количество инициатора в %	температура в °C	продолжительность нагревания в часах	Выход твердого полимера в %	Внешний вид продукта полимеризации	Элементарный состав полимера: найдено в % C	найдено в % F	вычислено в % C	вычислено в % F
1	3,35	1,60	50	6	89	Бесцветный порошок	30,52 30,11	70,20 70,00	29,65	70,35
2	3,00	1,79	50	6	75	То же				
3	3,70	0,80	50	6	Незначит. количество	» »				
4	3,60	3,00	50	5	—	Обуглившийся порошок				
5	3,45	1,00	50	6	Незначит. количество	Бесцветный порошок				
6	4,25	2,1	35	12	То же	То же				

Таблица 2

Полимеризация гексафторбутадиена под давлением 6000 *атм* в присутствии водной фазы

№ опыта	Условия полимеризации: количество мономера в г	воды в г	инициатора в %	температура в °С	продолжительность нагревания в часах	Выход твердого полимера в %	Внешний вид продукта полимеризации	Элементарный состав полимера: найдено в % C	найдено в % F	вычислено в % C	вычислено в % F
1	1,5	1,0	ДЭПОК* 2,7	50	6	93,0	Бесцветный порошок	29,85 30,01	69,78 69,61	29,65	70,35
2	2,0	1,0	ДЭПОК 2,23	50	6	83,5	То же				
3	2,0	1,5	ДЭПОК 1,88	50	4	40,0	„ „				
4	2,4	1,0	ДЭПОК 2,3	50	4	37,5	„ „				
5	1,15	1,5	ПК** 1,5	50	6	0	—				
6	1,5	1,0	ДЭПОК 2,1 ПК 1,7	50	9	33,0	„ „				

* ДЭПОК — диэтилпероксидикарбонат.
** ПК — персульфат калия.

Таблица 3

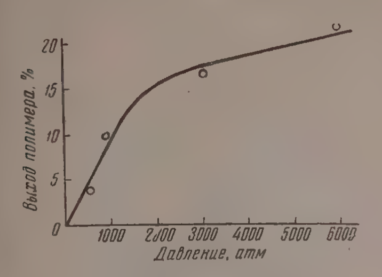
Влияние инициатора на полимеризацию гексафторбутадиена

№ опыта	Условия полимеризации: количество мономера в г	инициатора в %	давление в *атм*	продолжительность нагревания в часах	температура в °С	Выход твердого полимера в %
1	2,94	0	6000	0—05	130	0
2	3,4	0	6000	18—00	130	18,3
3	2,5	ПТБ* 1,95	6000	0—05	130	18,3
4	2,8	ПТБ 2,1	6000	4—00	130	33,8
5	3,5	ПТБ 1,0	6000	18—00	130	21,6
6	6,8	ПТБ 0,95	3000	16—00	130	16,4
7	3,5	0	3000	16—00	130	0
8	3,0	0	6000	4—00	50	0
9	3,0	ДЭПОК ** 1,79	6000	4—00	50	75
10	3,0	ПК *** 1,5	6000	4—00	50	0
11	1,5	ДЭПОК 1,7 ПК 2,1	6000	9—00	50	33

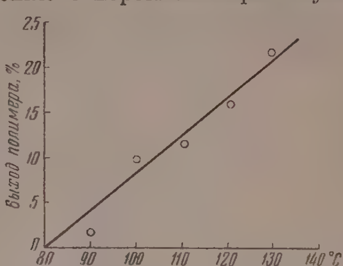
* ПТБ — перекись трет. бутила.
** ДЭПОК — диэтилпероксидикарбонат.
*** ПК — персульфат калия.

пероксидикарбоната $(C_2H_5OCOO)_2$ при 50° и перекиси третичного бутила $[(CH_3)_3CO]_2$ при 90—130° под давлением (500—6000 *атм*), азодинитрила изомасляной кислоты $[(CH_3)_2C(CN)N]_2$ при 6000 *атм*, а также триэтилалюминия и трибутилбора. Испытывался также метод суспензионной полимеризации в присутствии персульфата калия в качестве инициатора. Попытки получения полимеров гексафторбутадиена под действием триэтилалюминия, трибутилбора и персульфата калия не увенчались успехом. При применении азодинитрила изомасляной кислоты при 80° образуется незначительное количество полимера.

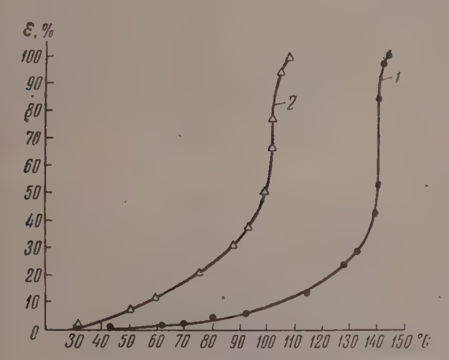
Результаты исследования полимеризации под давлением с перекисными инициаторами, представленные в табл. 1—5, показали, что диэтилпероксидикарбонат является значительно более эффективным инициатором полимеризации гексафторбутадиена по сравнению с перекисью трет. бутила.



Фиг. 1. Влияние давления на скорость полимеризации

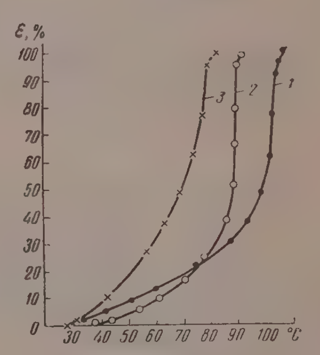


Фиг. 2. Зависимость скорости полимеризации от температуры



Фиг. 3. Влияние инициатора на термомеханические свойства полимера:

1 — инициатор — диэтилпероксидикарбонат, температура 50°; *2* — инициатор — перекись трет. бутила, температура 130°; Давление 6000 *атм*



Фиг. 4. Влияние давления на термомеханические свойства полимера:

1 — 6000 *атм*; *2* — 3000 *атм*; *3* — 1500 *атм*; температура 130°

В присутствии 1,6 вес. % диэтилпероксидикарбоната под давлением 6000 *атм* при 50° выход твердого полимера составляет ~90% (табл. 1). Необходимо отметить, что реакция полимеризации в этих условиях протекает иногда спонтанно и заканчивается тогда карбонизацией продукта.

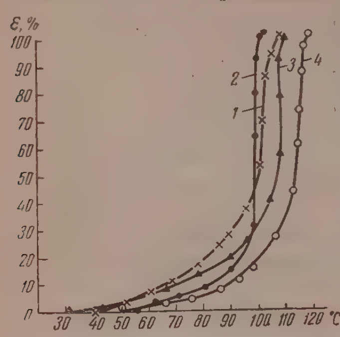
Таблица 4

Полимеризация гексафторбутадиена при различных давлениях в присутствии инициатора — перекиси трет. бутила при 130°

№ опыта	Условия полимеризации				Выход твердого полимера в %	Внешний вид продукта полимеризации
	количество			продолжительность нагревания в часах		
	давление в *атм*	мономера в *г*	инициатора в %			
1	6000	13,57	1,0	18	21,6	Густая белая паста
2	3000	14,52	0,95	18	17,3	Вязкая бесцветная масса
3	1500	15,29	0,9	18	13,7	То же
4	500	13,49	0,96	18	4,65	Липкая жидкость со взвесью твердого продукта

Добавление воды в реакционную смесь обеспечивает спокойное течение реакции (табл. 2). Выход твердого полимера гексафторбутадиена в случае применения перекиси трет.бутила в качестве инициатора не превышал 33% при 130° (табл. 3).

При длительном нагревании под давлением 6000 *атм* гексафторбутадиен способен к образованию твердого полимера с выходом ~18% и без добавления инициатора (табл. 3). При снижении давления до 3000 *атм* полимеризация без добавления инициатора не происходит. Влияние давления на скорость полимеризации гексафторбутадиена, инициируемой перекисью трет. бутила, показано в табл. 4 и на фиг. 1. Как видно из табл. 4, повышение давления с 500 до 6000 *атм* приводит к увеличению выхода полимера более чем в 4 раза.



Фиг. 5. Влияние температуры на термомеханические свойства полимера:

1 — 130°; *2* — 120°; *3* — 110; *4* — 100°, давление 6000 *атм*

На фиг. 1 графически изображена зависимость скорости полимеризации от давления. Нами изучалось также влияние температуры на скорость полимеризации гексафторбутадиена под давлением. В табл. 5 приведены данные этих опытов. На фиг. 2 графически представлена зависимость скорости реакции от температуры.

Определение термомеханических свойств полученных полимеров показало, что продукты имеют различную температуру плавления в зависимости от условий приготовления. Как видно из фиг. 3, полимер, полученный в присутствии диэтилпероксидикарбоната при 50°, плавится при более высокой температуре по сравнению с продуктом полимеризации, инициируемой перекисью трет. бутила при 130°. Фиг. 4 и 5 показывают зависимость температуры плавления от давления и температуры, соответственно при которых проводилась реакция полимеризации.

Таблица 5

Зависимость скорости полимеризации гексафторбутадиена от температуры

№ опыта	Условия полимеризации					Выход твердого полимера в %
	количество		давление в *атм*	температура в °C	продолжительность нагревания ** в часах	
	мономера в *г*	инициатора * в %				
1	2,58	1,9	6000	130	0—05	20,93
2	3,01	1,82	6000	130	0—30	23,92
3	2,81	2,11	6000	130	4—00	33,8
4	2,91	2,24	6000	120	0—05	16,09
5	2,75	2,27	6000	120	1—00	19,35
6	2,15	2,59	6000	120	4—00	22,17
7	2,85	2,29	6000	110	0—05	11,85
9	3,13	2,43	6000	110	6—00	22,73
10	3,13	2,42	6000	100	0—05	9,95
11	3,17	2,16	6000	90	0—05	1,8
12	2,82	2,08	6000	90	0—30	2,82
13	3,07	2,14	6000	90	1—00	9,9
14	3,09	2,5	6000	90	2—00	11,14
15	3,25	2,0	6000	90	6—00	12,9

* Инициатор — перекись третичного бутила.

** Продолжительность нагревания отсчитывалась от момента достижения температуры. Продолжительность от начала подачи давления до момента достижения температуры составляла во всех опытах 1 час.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер гексафторбутадиена был приготовлен путем пиролиза трифторхлорэтилена [2]. Полимеризация мономера проводилась в свинцовых ампулах емкостью 3—4 *мл* и 14—15 *мл*. Ампулы помещались в стальной реактор, где создавалось давление при помощи гидрокомпрессора. Реактор был снабжен электропечью и термопарой. Давление измерялось пружинным манометром. Заполнение ампул производилось путем перегонки в них мономера в токе азота при охлаждении. Предварительно в ампулы отвешивался инициатор. Заполненные таким образом ампулы погружались затем в охлажденный до 0° реактор, после чего в нем создавалось давление, и затем включался обогрев. Продолжительность опытов отсчитывалась от момента достижения заданной температуры до окончания нагревания. В опытах с различной продолжительностью (табл. 5) после прекращения нагревания реактор немедленно охлаждался и давление снижалось. Ампулы после опыта дополнительно охлаждались, затем вскрывались, и содержимое переносилось на стеклянный фильтр, где производилось многократное промывание полученного полимера сухим эфиром.

Продукты полимеризации — бесцветные порошки, нерастворимые в органических растворителях; они подвергались элементарному анализу и термомеханическим испытаниям. Определение термомеханических свойств производилось при помощи прибора Цетлина [9], при диаметре пуансона 4 *мм* и нагрузке 100 *г*. Данные исследования представлены в табл. 1—5 и на фиг. 1—5.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась реакция полимеризации гексафтор-1,3-бутадиена под давлением в присутствии различных инициаторов.
2. Установлено, что диэтилпероксидикарбонат является наиболее эффективным инициатором полимеризации гексафтор-1,3-бутадиена.
3. Показана зависимость скорости полимеризации от природы инициатора, температуры и давления.
4. Определены термомеханические свойства полученных полимеров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
3.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. T. Miller, Industr. and Engng. Chem. 39, 401 (1947).
2. W. T. Miller, Preparation, Properties and Technologie of Fluorine and organic Fluorine Compounds, 1951, стр. 595.
3. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1952, 4423.
4. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1954, 4026; там же 1955, 3880.
5. W. Prober, W. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 71, 598 (1949).
6. W. T. Miller, Амер. пат. 2567956; Chem. Abstrs, 26, 1808 (1952).
7. H. J. Passino, Амер. пат. 2600802; Chem. Abstrs. 46, 11774 (1952).
8. D. S. Ballantine и др., U. S. Atomic Energy. Comm. BNL-294 (T-50), 1954, стр. 18; Chem. Abstrs. 49, 1443 (1955).
9. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская и В. В. Кочкин, Заводск. лаборатория, 22, № 3, 352 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

В. В. КОРШАК, А. М. ПОЛЯКОВА, В. Ф. МИРОНОВ, А. Д. ПЕТРОВ и В. С. ТАМБОВЦЕВА

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНИЛГИДРИДСИЛАНОВ

Способность к полимеризации кремнийолефинов, содержащих алкенил и водород у одного и того же атома кремния, изучалась нами ранее [1] на примере диалкенилалкилгидридсиланов с общей формулой:

$$R-\underset{R_1}{\overset{H}{\overset{|}{Si}}}-R_1,$$

где

$$R\text{-}CH_3,\ C_2H_5,\ n\text{-}C_3H_7,\ i\text{-}C_3H_7,$$

$$n\text{-}C_4H_9,\ i\text{-}C_4H_9;\ R_1 = CH_2-CH=CH_2 \text{ и } CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$$

Полимеризация осуществлялась под высоким давлением (6000 *атм*), а также и без применения давления в присутствии инициатора перекиси третичного бутила. Было установлено, что диаллилгидридсиланы полимеризуются под давлением в стекловидные полимеры — трехмеры, тогда, как диметаллилгидридсиланы образуют в основном линейные полимеры. Полимеризация диалкенилгидридсиланов при атмосферном давлении приводит к образованию низкомолекулярных маслообразных продуктов.

Задачей настоящего исследования являлось изучение способности к полимеризации моноалкенилгидридсиланов с общей формулой:

$$R-\underset{\underset{R_1}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{Si}}-R,$$

где

$$R = CH_3,\ C_2H_5,\ Cl,\ OC_2H_5;$$

$$R_1 = CH_2-CH=CH_2,\ OCH_2-CH=CH_2 \text{ и } CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$$

В качестве возбудителей полимеризации применялись перекись трет. бутила и платина на угле.

По данным Керри [2], диалкилгидридвинилсиланы общей формулы

$$R-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{Si}}-CH=CH_2$$

при нагревании с катализатором — платиной на угле образуют полимеры, имеющие структуру полисилэтиленов

$$-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-CH_2-CH_2-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-CH_2-CH_2-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-CH_2-CH_2-.$$

Обнаружив, что аллилгидридсиланы в аналогичных условиях тоже полимеризуются [3], мы в настоящем исследовании установили, что аллилдиалкил (арил)силаны образуют полимеры следующей структуры:

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-CH_2-CH_2-CH_2-.$$

Строение полученных полимеров доказано изучением их инфракрасных спектров поглощения. Действительно, если рассмотреть ИК-спектры (I), (II) и (III) серии соединений $(CH_3)_3Si(CH_2)_nSi(CH_3)_3$, где $n = 1, 2$ и 3 *, и сравнить их со спектром полимера, полученного из $(CH_3)_2H \cdot SiCH_2-CH=CH_2$ при нагревании с платиной на угле (спектр IV), то легко обнаруживается аналогия в строении этого полимера и 1,3-бистриметилсилилпропана $(CH_3)_3SiCH_2-CH_2-CH_2Si(CH_3)_3$. Однако спектр полимера (спектр VI), полученного из того же мономера в присутствии перекиси трет. бутила, существенно отличается от спектра полимера, полученного при помощи платины на угле. Последнее обстоятельство побудило нас исследовать структуру полимеров, получаемых как при помощи платины, так и при помощи перекиси.

В настоящем исследовании нами установлено, на основании инфракрасных спектров, что аллилдиалкил (арил)силаны полимеризуются по различному механизму с образованием различных по структуре полимеров в зависимости от применяемого возбудителя полимеризации. Как показывают инфракрасные спектры поглощения полученных полимеров, полимеризация аллилгидридсиланов в присутствии перекиси под давлением (6000 *атм*) приводит к образованию макромолекул с сохранением Si — H-связей, т. е. полимеризация осуществляется за счет раскрытия двойной связи, без участия связи Si — H. Об этом свидетельствует наличие в спектрах этих полимеров (А) интенсивных полос, отвечающих характеристическим колебаниям групп Si — H (2100 $см^{-1}$), равных по интенсивности полосам, наблюдаемым в спектрах исходных мономеров [см. спектры (VI) и (V); (VIII) и (IX); (XI) и (XII)]. Спектры полимеров (Б), полученных при помощи катализатора — платины на угле, содержат слабые, а в некоторых случаях едва уловимые полосы в области колебаний Si — H-связей (см. спектры (IV) и (V), (VII) и (VIII); (X) и (XI)).

Существенное различие имеют спектры полимеров (А) и (Б) в области колебаний 1050—1150 $см^{-1}$, что особенно резко выражено в спектрах полимеров диметилаллилсилана [спектры (IV) и (VI)] и диэтилаллилсилана [спектры (VII) и (IX)]. Все вышеизложенное позволяет предполагать различные структуры у полимеров (А) и (Б): полисилпропиленовую —

* Спектр комбинационного рассеяния соединения (I) совпал со спектром, опубликованным ранее [4]. Спектры соединений (II) и (III) существенно отличаются от литературных [4], в частности, отсутствием частоты 556 $см^{-1}$, к тому же неправильно отнесенной авторами [4] к валентному симметричному колебанию Si — C [вместо частоты 604 (10) для (II) и 616 (10) для (III)]. Кстати, интенсивность линии 616 для соединения (III) равна 10, а не 1 [4]. Как вещество (II), так и вещество (III) синтезировались двумя различными путями. Спектры КРС и ИК снимались и интерпретировались Л. А. Лейтес и В. Н. Сморчковым.

$Me_3SiCH_2SiMe_3$ ($\Delta\nu$ в $см^{-1}$): 150(2), 168(4), 192(3), 230(3ш), 257(1), 326(1), 395(0), 556(10), 660(6), 690(6), 752(1), 770(0), 844 (1 ш. дв.), 880(0), 1057(1 ш.), 1095(0), 1134(0), 1194(0ш), 1256 (2ш), 1321(0), 1348(1ш), 1371(0), 1406(2), 1423(2), 2857(3р), 2898(10), 2953(10).

$Me_3SiCH_2CH_2SiMe_3$ ($\Delta\nu$ в $см^{-1}$): 146(1), 176(6), 198(3), 135(6ш), 307(5р), 389(0), 604(10), 635(0), 678(3), 1137(2ш), 1147(0), 1190(2ш), 1247(7), 1315(1), 1410(6), 2830(0), 2869(3), 2895(10), 2953(10).

$Me_3SiCH_2CH_2CH_2SiMe_3$ ($\Delta\nu$ в $см^{-1}$): 141(1), 170(4), 208(5ш), 247(3ш), 269(0), 315(2), 360(0), 578(8), 603(2), 616(10), 660(0), 692(7ш), 749(0), 838(2ш), 865(0), 908(1ш), 948(0ш), 981(2ш), 1028 (0), 1140(2ш), 1198(2ш), 1219(2), 1248(2), 1310(0), 1352(0), 1408(3ш), 1451(0), 2855(0), 2869(1ш), 2895(10), 2956(10).

№ опыта	Мономер	Условия полимеризации				Выход полимера в вес. %
		давление в *атм*	температура в °С	продолж. опыта в часах	инициатор	
1	2	3	4	5	6	7
1	Диметилаллилсилан $(CH_3)_2HSiCH_2-CH=CH_2$	1	150	6	Платина на угле	86,5
2	Диметилаллилсилан	1	70—150	19	То же	73,0
3	Диметилаллилсилан	6000	120	6	» »	56,5
4	Диметилаллилсилан	6000	120	6	Перекись трет. бутила	34,4
5	Диметилаллилсилан	1	120	6	То же	5,18
6	Диметилметаллилсилан $(CH_3)_2HSiCH_2-C(CH_3)=CH_2$	1	150	6	Платина	0,95
7	Диметилметаллилсилан	6000	120	6	Перекись трет. бутила	21,1
8	Диэтилаллилсилан $(C_2H_5)_2HSiCH_2-CH=CH_2$	1	150	6	Платина	33,1
9	Диэтилаллилсилан	6000	150	6	»	21,0
10	Диэтилаллилсилан	1	150—180	16,5	»	55,6
11	Диэтилаллилсилан	1	260	6	»	51,
12	Диэтилаллилсилан	1	150	6	Платина, тройное количество	24,2
13	Диэтилаллилсилан	6000	150	6	Перекись трет. бутила	24,2
14	Фенилметилаллилсилан $(CH_3)(C_6H_5)HSiCH_2-CH=CH_2$	1	150	6	Платина	96,3
15	Фенилметилаллилсилан	6000	150	6	Перекись трет. бутила	83,1
16	Диэтоксиаллилсилан $(C_2H_5O)_2HSiCH_2-CH=CH_2$	1	150—180	12	Платина	23,4
17	Диэтоксиаллилсилан	6000	120	6	Перекись трет. бутила	26
18	Дихлораллилсилан $Cl_2HSiCH_2-CH=CH_2$	1	150	6	Платина	~100
19	Дихлораллилсилан	6000	120	6	Перекись трет. бутила	18,4
20	Диэтилаллилоксисилан $(C_2H_5)_2HSiOCH_2CH=CH_2$	1	150	16	Платина	34,1
21	Диэтилаллилоксисилан	1	150	6	»	3,5
22	Фенилметилаллилоксисилан $(CH_3)(C_6H_5)HSiOCH_2CH=CH_2$	1	150	6	»	52,2

у макромолекул полимера (Б)

$$-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{R}{\overset{R}{Si}}CH_2-CH_2-CH_2-$$

и структуру, содержащую Si—H-связи в случае макромолекул полимера (А), одним из возможных вариантов которой может быть следующий:

$$-CH-CH_2-CH-CH_2-\ldots\ldots$$
$$\quad\ |\qquad\qquad\ \ |$$
$$\quad CH_2\qquad\quad CH_2$$
$$\quad\ |\qquad\qquad\ \ |$$
$$R-\underset{H}{Si}-R\quad R-\underset{H}{Si}-R$$

Таблица 1

нешний вид полимера	Мол. вес (средний)	Коэффициент полимеризации	Элементарный состав полимера					
			найдено в %			вычислено в %		
			C	H	Si	C	H	Si
8	9	10	11	12	13	14	15	16
астообразный бес-	1654	16,5	59,12	12,13	28,13	59,87	12,06	27,97
цветный продукт			59,32	12,15	28,02			
То же	1205	12	59,23	11,91	28,85			
			59,00	11,96	28,91			
» »	1107	11	59,46	11,87	28,06			
			59,26	11,74	28,46			
есцветное густое	1161	11,5	60,10	11,93	27,68			
асло			60,30	11,86	27,48			
То же	1515	15						
есцветное масло								
То же	1547	13,5	62,85	12,13	24,83	63,10	12,35	24,57
			62,64	12,21	25,02			
есцветное густое	959	7,4	65,87	12,33	21,95	65,54	12,57	21,87
асло			65,62	12,65	21,67			
То же	861	7	65,78	12,43	21,99			
			65,50	12,69	21,77			
» »	1010,5	8	64,81	12,57	22,18			
			65,20	12,36	22,21			
» »	1039,5	8	64,88	12,49	21,47			
			64,78	12,59	21,58			
есцветное масло	482	4	64,95	12,39	22,10			
			65,15	12,47	22,29			
» »	1138	9	65,69	12,34	21,93			
			65,46	12,29	21,49			
язкая масса	4089,5	25	74,26	9,03	16,24	74,01	8,70	17,29
			74,26	9,09	16,32			
» »	1575,5	9,7	74,02	8,89	16,89			
			74,22	8,98	17,02			
вердый нераствори-								
мый								
То же								
вердый нераствори-								
мый								
То же								
елтоватое подвиж-	822	5,6	56,75	11,03	20,24	58,27	11,18	19,45
ное масло			56,71	10,84	20,03			
То же								
язкое масло	1290	7	65,51	7,13	18,79	67,37	7,91	15,74
			65,23	7,35	18,65			

Продукты полимеризации исследованных нами алкенилгидридсиланов имеют различную консистенцию, от масел до твердых веществ, в зависимости от характера радикалов у атома кремния.

Полученные данные представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, аллилгидридсиланы, содержащие Cl или OC_2H_5 у атома кремния, полимеризуются в твердые нерастворимые в органических растворителях продукты. Среди изученных нами алкенилгидридсиланов наибольшей активностью в реакциях полимеризации обладают аллилдиалкилсиланы. В то время, как диметилаллилсилан * образует (в присутствии платины)

* Ранее отмечалось [3], что $(CH_3)_2HSiCH_2CH = CH_2$ при кратковременном (1—2 час.) кипячении с катализатором платиной на угле не полимеризуется, однако в настоящей работе мы обнаружили, что с платинохлористоводородной кислотой это соединение полимеризуется в первые же минуты кипячения.

полимер с выходом 86,5% и коэффициентом полимеризации 16, диметилметаллилсилан в тех же условиях практически не полимеризуется.

В свою очередь, аллилгидридсиланы проявляют различную активность в зависимости от природы других радикалов, связанных с атомом кремния. Наибольшей скоростью и степенью полимеризации отличается метилфенилаллилсилан. Результаты настоящего исследования показали, что полученные полимеры являются довольно устойчивыми соединениями; при повышении температуры полимеризации до 260° не наблюдается заметной деструкции, как видно из данных элементарного анализа, представленных в табл. 1. Однако алкилгидридаллилоксисиланы не обладают такой устойчивостью.

Следует отметить, что давление не оказывает влияния на механизм и степень полимеризации, осуществляемой при помощи платины, как это видно на примерах диметил- и диэтилаллилсиланов (см. опыты № 1 и 3, 8 и 9 табл. 1). Спектры полимеров, полученных под давлением и без применения давления, идентичны. В случае полимеризации, инициируемой перекисью, применение давления приводит к значительному ускорению реакции (см. опыты № 4 и 5). Следует упомянуть также, что если диметилметаллилсилан практически не полимеризуется при нагревании с платиной при атмосферном давлении, то в присутствии перекиси под действием высокого давления он образует полимер с выходом 21% (см. опыты № 6 и 7). Малая активность металлилалкилсиланов реакциях полимеризации отмечалась нами неоднократно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аллилметилфенилсилан $CH_2=CHCH_2SiH(CH_3)C_6H_5$. К аллилмагнийбромиду, полученному из 121 *г* бромистого аллила и 40 *г* магния, добавлено 79 *г* метилфенилхлорсилана [т. кип. 179,5° (750 *мм*); n_D^{20} 1,5150]. На следующий день после 5-часового кипячения содержание колбы было разложено водой. Органический слой совместно с эфирными вытяжками из водного слоя высушен $CaCl_2$. После отгонки эфира жидкий остаток разогнан под вакуумом. Получено 70 *г* аллилметилфенилсилана с т. кип. 75—77° (8 *мм*); выход 85%

	Найдено %:	C 74,20; 74,23;	H 8,79; 8,63;	Si 17,14; 17,22
$C_{10}H_{14}Si$.	Вычислено %:	C 73,99;	H 8,69;	Si 17,30

В аналогичных условиях синтезировались соединения № 1, 2, табл. 2.

Аллилоксиметилфенилсилан $CH_2=CHCH_2OSiH(CH_3)C_6H_5$. К смеси, состоящей из 50 *г* пиридина, 45 *г* аллилового спирта и 200 *мл* эфира, при охлаждении и размешивании добавляется 99 *г* метилфенилхлорсилана. На следующий день соль пиридина отфильтрована и промыта свежим эфиром. От фильтрата отогнан эфир, а жидкий остаток перегнан под вакуумом. Получено 70 *г* аллилоксиметилфенилсилана, т. кип. 82—83° (7 *мм*); выход 62%

	Найдено %:	C 67,10; 67,27;	H 7,99; 8,13;	Si 16,26; 16,26
$C_{10}H_{14}SiO$.	Вычислено %:	C 67,35;	H 7,91;	Si 15,75

Вещества в табл. 2 за № 6, 8 синтезировались в аналогичных условиях.

Аллилдиэтоксисилан $CH_2=CHCH_2SiH(OC_2H_5)_2$. К смеси 65 *г* этанола, 110 *г* пиридина и 200 *мл* эфира при перемешивании и охлаждении добавлено 97 *г* аллилдихлорсилана. На следующий день соль отфильтрована и промыта свежим эфиром. От фильтрата отогнан эфир, а жидкий остаток разогнан под вакуумом. Получено 55 *г* аллилдиэтоксисилана с т. кип. 54—55° (22 *мм*), выход 55%.

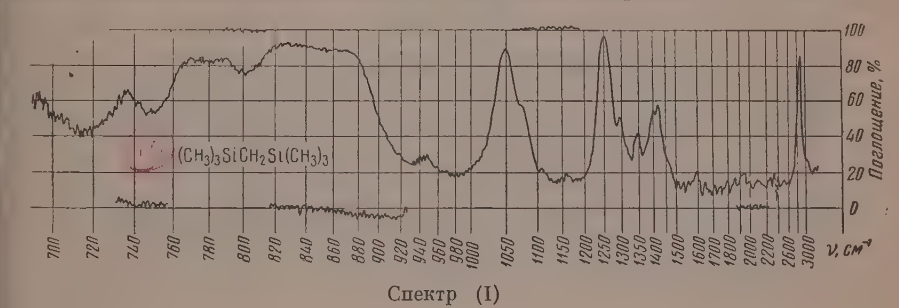
	Найдено %:	C 52,50; 52,61;	H 10,03; 10,07;	Si 17,42; 17,83
$C_7H_{16}SiO_2$.	Вычислено %:	C 52,45;	H 10,06;	Si 17,52

Вещество № 4 синтезировалось аналогично.

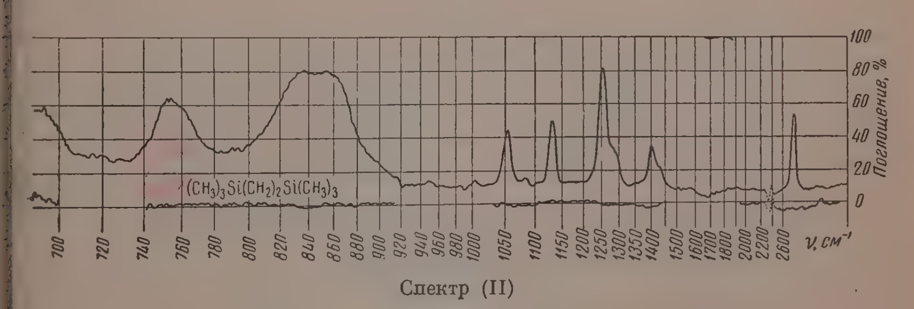
Таблица 2

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)		n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
1	$(CH_3)_2HSiCH_2CH = CH_2$	69	755	1,4075	0,7086	34,86	34,88	48
2	$(C_2H_5)_2HSiCH_2CH = CH_2$	127,8	745	1,4330	0,7580	43,90	43,99	61
3	$(C_6H_5)CH_3HSiCH_2CH = CH_2$	76	8	1,5137	0,8937	54,65	54,70	85
4	$(CH_3O)_2HSiCH_2CH = CH_2$	45	45	1,4450	—	—	—	—
5	$(C_2H_5O)_2HSiCH_2CH = CH_2$	54	22	1,4063	0,8607	45,75	45,66	55
6	$(C_2H_5)_2HSiOCH_2OH = CH_2$	55	40	1,4175	0,8174	44,44	44,48	53
7	$(C_6H_5)\ CH_3HSiOCH_2CH = CH_2$	83	7	1,4955	0,9455	55,04	55,28	62
8	$CH_3HSi\ (OCH_2CH = CH_2)_2$	43	15	1,4159	0,8852	44,86	45,01	65
9	$(C_6H_5)_2HSiCH_2CH = CH_2$	160—161	12	1,5740	0,9947	74,44	74,52	63

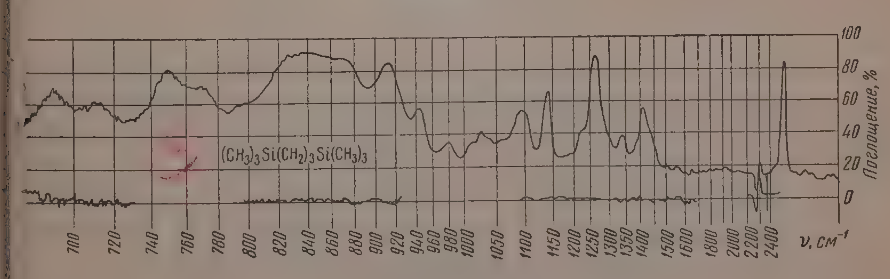
Полимеризация. Исследование полимеризации алкенилалкилсиланов при помощи платины проводилось в запаянных стеклянных ампулах при непрерывном взбалтывании в термостате при температуре от 120 до 260°



Спектр (I)



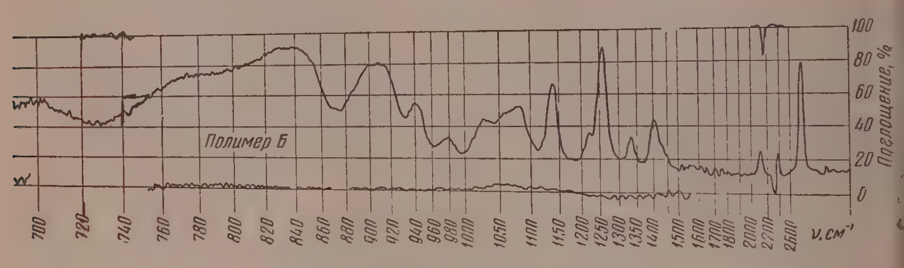
Спектр (II)



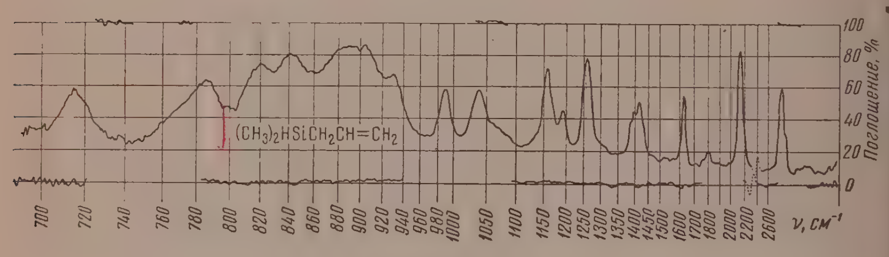
Спектр (III)

Фиг. 1—3. ИК спектры соединений $(CH_3)_3Si(CH_2)_nSi(CH_3)_3$, где $n = 1$, 2 и 3

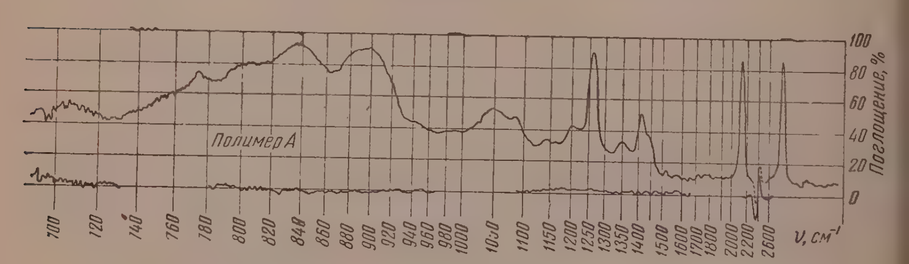
(табл. 1), в течение 6 час. Отдельные опыты имели большую продолжительность. Во всех опытах применялась 5%-ная платина на угле в количестве 1,1 *г* на 1 *моль* мономера. По окончании нагревания содержимое ампулы охлаждалось и освобождалось от платины фильтрованием. Не вступивший в реакцию мономер, а также летучие продукты отгонялись в вакууме, остаток выдерживался в вакууме до достижения постоянного веса при температуре 190—240°. Опыты под давлением как в присутствии перекиси



Спектр (IV)

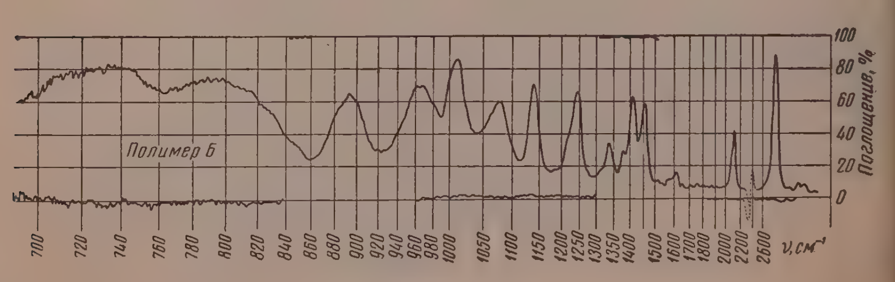


Спектр (V)

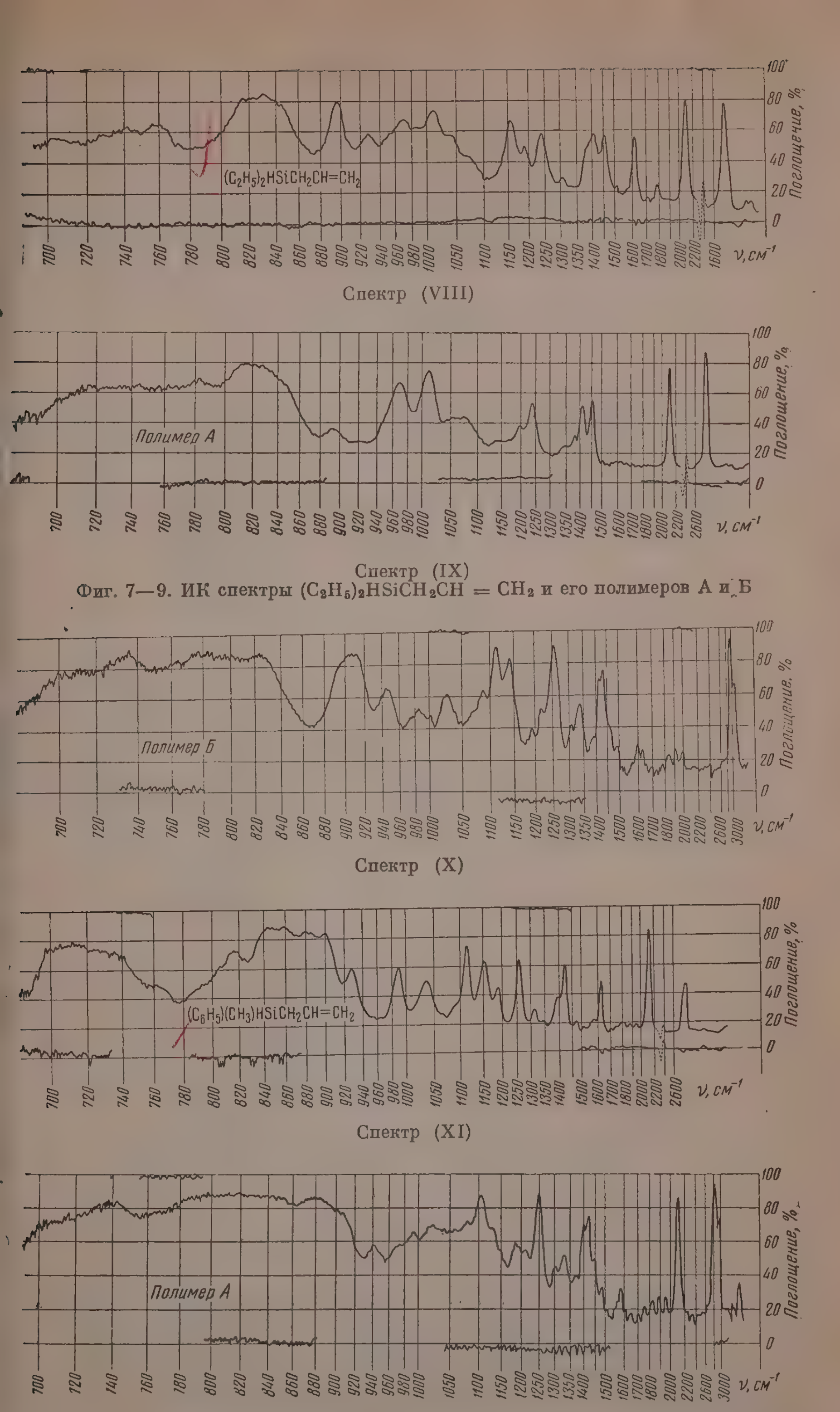


Спектр (VI)

Фиг. 4—6. ИК спектры $(CH_3)_2HSiCH_2CH=CH_2$ и его полимеров, полученных при помощи платины на угле Б и перекиси трет. бутила А



Спектр (VII)



Спектр (VIII)

Спектр (IX)

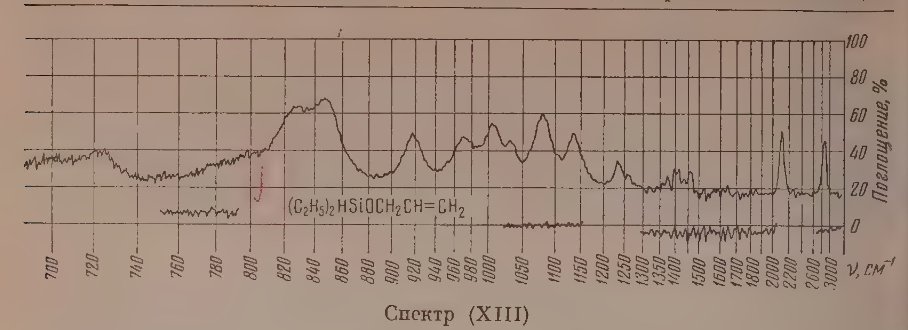
Фиг. 7—9. ИК спектры $(C_2H_5)_2HSiCH_2CH = CH_2$ и его полимеров А и Б

Спектр (X)

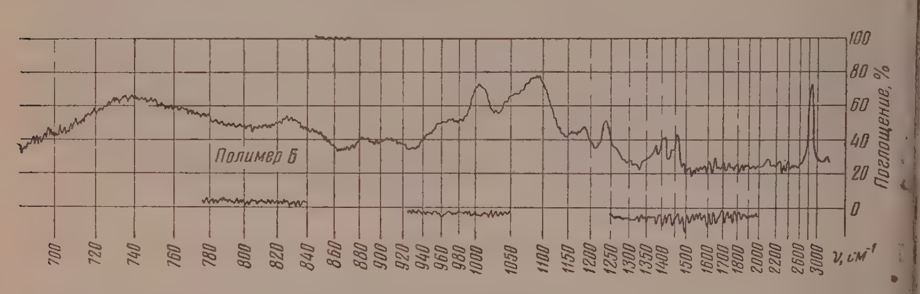
Спектр (XI)

Спектр (XII)

Фиг. 10—12. ИК спектры $C_6H_5(CH_3)HSiCH_2CH = CH_2$ и его полимеров А и Б.

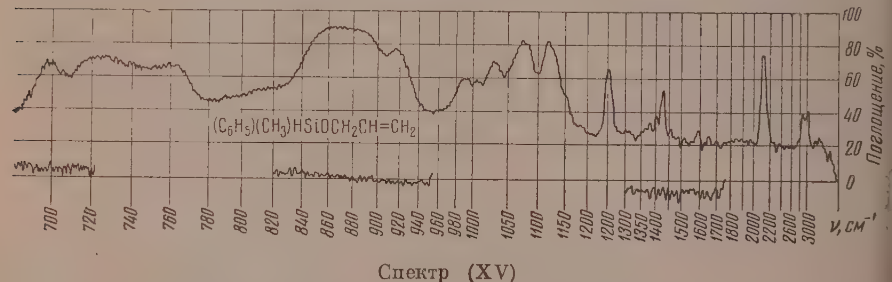


Спектр (XIII)

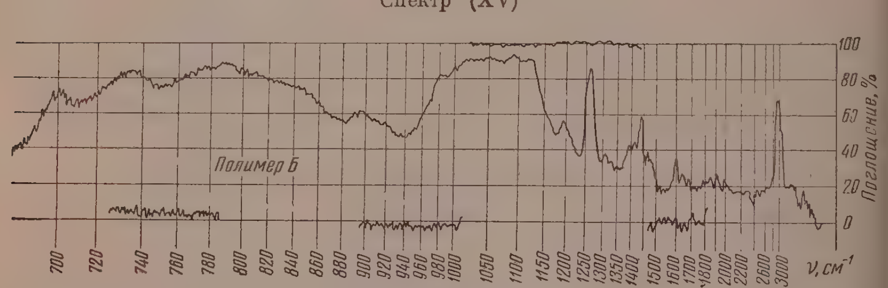


Спектр (XIV)

Фиг. 13—14. ИК спектры $(C_2H_5)_2HSiOCH_2CH=CH_2$ и его полимера Б



Спектр (XV)



Спектр (XVI)

Фиг. 15—16. ИК спектры $C_6H_5(CH_3)HSiOCH_2CH=CH_2$ и его полимера Б

трет. бутила, так и платины на угле проводились в свинцовых ампулах [5]. Концентрация перекиси составляла 1 мол. %. Обработка реакционной смесью по окончании реакции и выделение полимера производились так же, как и в случае опытов без применения давления в стеклянных ампулах.

Молекулярный вес растворимых полимеров определялся криоскопическим методом с применением бензола в качестве растворителя. Результаты исследования представлены в табл. 1 и 2 и на фиг. 1—16.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась полимеризация диалкилгидридаллилсиланов при помощи платины на угле и перекиси трет. бутила.

2. Полимеризация диалкилгидридалкенилсиланов протекает по различному механизму, с образованием различных по структуре полимеров в зависимости от применяемого возбудителя полимеризации.

3. Полимеры, получаемые при помощи платины, имеют структуру полисилпропилена

$$-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-$$

Полимеризация, инициируемая перекисью, приводит к образованию макромолекул, полностью сохраняющих Si—H-связи.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 979; В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и др., Ж. общ. химии 27, 2445 (1957).
2. J. W. Curry, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1686 (1956).
3. В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 383.
4. В. В. Базилевич, А. А. Гундырев, Н. С. Наметкин, Г. М. Панченков и А. В. Топчиев, Труды Конференции «Химия и практическое применение кремнийорганических соединений», т. 3, Л., 1958, стр. 103.
5. А. Д. Петров, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. В. Коршак, В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, Докл. АН СССР 99, 785 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Я. В. ЭПШТЕЙН, О. П. ГОЛОВА и Л. И. ДУРЫНИНА

О ПОЛУЧЕНИИ β-1,6-АНГИДРО-1,5-ГЛЮКОПИРАНОЗЫ — ЛЕВОГЛЮКОЗАНА ПРИ ТЕРМОРАСПАДЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТОКЕ ПЕРЕГРЕТОГО ПАРА ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ В СИСТЕМЕ

Целлюлоза при определенном состоянии структуры (плотность упаковки молекул) и определенных условиях термического воздействия способна распадаться по 1,4-глюкозидным связям на элементарные звенья полимера, с образованием мономерного соединения β-1,6-ангидро-1,5-глюкопиранозы (левоглюкозана), имеющего такой же химический состав, как и элементарное звено целлюлозы [1]. Работы, проведенные в лаборатории целлюлозы Института леса АН СССР [2] по изучению механизма образования левоглюкозана при термораспаде целлюлозы и изучению зависимости выхода левоглюкозана от различных факторов, позволили определить параметры процесса, при которых выход левоглюкозана достигает 60% от веса исходной целлюлозы. В частности, было выяснено, что при наружном обогреве реактора указанный выход левоглюкозана может быть достигнут при условии высокого вакуума. Применение высокого вакуума диктовалось необходимостью понизить содержание кислорода в реакционном пространстве и тем самым снизить роль окислительных процессов, а также стремлением ускорить вывод продуктов реакции из высокотемпературной зоны.

Применение высокого вакуума и, как следствие, необходимость охлаждения аппаратуры для конденсации легколетучих продуктов термораспада до температуры —100° значительно усложняет проведение термораспада целлюлозы. Нами впервые исследовалась возможность осуществления процесса термораспада целлюлозы при пониженном давлении в системе с применением в качестве теплоносителя перегретого водяного пара или инертных газов, вводимых непосредственно в реактор. При этом учитывалось следующее: применение перегретого водяного пара или инертных газов, вводимых внутрь реактора и первоначально нагретых до температуры более низкой, чем нужно для осуществления термораспада, позволит вытеснить кислород воздуха из реактора независимо от величины остаточного давления, позволит осуществить непосредственный контакт теплоносителя с целлюлозой, подвергающейся термораспаду, и вследствие этого его проникновение во все участки волокнистой структуры целлюлозы и ее равномерное прогревание позволит использовать теплоноситель в качестве средства для ускорения удаления продуктов термораспада из зоны высоких температур. Кроме того, ввод пара или инертных газов непосредственно в реактор должен привести к снижению парциального давления газов и паров легколетучих продуктов, образующихся за счет побочных и вторичных реакций при термораспаде целлюлозы и, возможно, вследствие этого к уменьшению интенсивности этих реакций. Все эти факторы должны позволить уменьшить вакуум в системе без снижения выхода левоглюкозана. Настоящее сообщение освещает результаты исследования термораспада целлюлозы перегретым водяным паром при пониженном давлении в системе.

Таблица 1

Остаточное давление в *мм* рт. ст.	Выход продуктов распада в % от целлюлозы		
	левоглюкозана	свободных органических кислот в пересчете на уксусную	неразложившийся остаток
24—30	40,4 *	10,5	9,1

* Среднее значение выходов, полученных из опытов, проведенных в одинаковых условиях.

В сконструированном приборе навеска целлюлозы в количестве 10 *г* помещалась в реактор и подвергалась воздействию перегретого пара при давлении 24—30 *мм* рт. ст. Применялась хлопковая целлюлоза с определенными физическими и химическими показателями, описанными ранее [1]. Образующийся левоглюкозан увлекался током пара и конденсировался в приемниках, последний из которых был снабжен

обратным холодильником, соединенным с вакуумом-насосом. Водный дистиллат светло-желтого цвета после измерения общего объема анализировался на содержание левоглюкозана и свободных органических кислот. Количество полученного левоглюкозана определялось по увеличению концентрации редуцирующих веществ после размыкания 1-6-ангидридного мостика левоглюкозана. Кроме того, для идентификации полученного продукта в отдельных опытах водный дистиллат упаривался в вакууме, остаток переводился в бензоильное производное левоглюкозана по методу Шоттена-Бауманна в модификации Венна [3]. Определение точки плавления «смешаной пробы» полученного производного и трибензоильного производного чистого левоглюкозана депрессии не показало. Результаты серии опытов приведены в табл. 1.

Для сопоставления в табл. 2 приведены данные других исследователей, подвергавших термораспаду хлопковую целлюлозу с близкими свойствами, но с применением наружного обогревания реторт.

Таблица 2

Остаточное давление в *мм* рт. ст.	Выход левоглюкозана в %	Неразложив. остаток в %	Способ подачи тепла	Автор
15—25	20	11,5	Наружное обогревание	Мутти и Монтальи (4)
20—35	10,4	13,8	»	»
25—40	5,8	18,0	»	»
2—3	34—36	8—11	»	Венн (3)
Ниже $1 \cdot 10^{-1}$	60—63	5—6	»	Голова, Пахомов, Андриевская (1)
24—30	40,4	9,1	Непосредственное обогревание	Эпштейн, Голова, Дурынина

Как видно из табл. 2, применение перегретого водяного пара позволяет значительно увеличить выход левоглюкозана по сравнению с получаемым при термораспаде целлюлозы, с применением других методов передачи тепла. Исследования процесса с целью достижения максимального выхода левоглюкозана продолжаются.

ВЫВОДЫ

Установлена возможность получения при термораспаде целлюлозы при пониженном давлении и использовании в качестве теплоносителя перегретого водяного пара β-1,6-ангидро-1,5-глюкопиранозы — левоглюкозана с выходом не менее 40%.

Институт леса
Академии наук СССР

Поступило
18.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Голова, А. М. Пахомов и Е. А. Андриевская, Докл. АН СССР 112, 430 (1957).
2. О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андриевская и Р. Г. Крылова, Докл. АН СССР, 115, 1122 (1957).
3. H. I. P. Venn, J. Texstil Inst. 15, 414 (1924).
4. I. Mutti, A. Montalti, Ann. Chim. Applicata 17, 188 (1927).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Ф. Б. ТУТОРСКАЯ

ПРОИЗВОДНЫЕ 1,5-ДИБОРЦИКЛООКТАНА

Как было показано одним из нас и Щеголевой [1], функциональные производные олефиновых углеводородов реагируют с триизобутилбором с образованием замещенных бортриалкилов. В связи с этим представляло интерес изучить реакцию между триизобутилбором и триаллилбором, в результате которой можно было ожидать образования циклического соединения (I)

$$\begin{matrix} & CH_2\,CH_2\,CH_2 & \\ B— & CH_2CH_2CH_2 & —B \\ & CH_2\,CH_2\,CH_2 & \end{matrix} \qquad (I)$$

$$CH_2=CH-CH_2 \diagdown B- \left[-CH_2CH_2CH_2-B \begin{matrix} CH_2CH_2CH_2 \\ \\ CH_2CH_2CH_2 \end{matrix} B- \right] -CH_2-CH=CH_2$$
$$CH_2=CH-CH_2 \diagup$$

(II

Оказалось, что триаллилбор реагирует с триизобутилбором при температуре 130—140° с образованием бутилена и полимера, возможно имеющего строение (II), представляющего собой желатинообразную, бесцветную массу. При нагревании с н.бутиловым спиртом полимер (II) превращается с разрывом боруглеродной связи в боковой цепи в соединение $C_{14}H_{30}B_2O_2$, отвечающее по составу и молекулярному весу 1,5-ди-н.бутокси-1,5-диборциклооктану (III) ($R=C_4H_9-$), циклическая структура которого является звеном полимерной цепи. При нагревании с этиловым спиртом полимер (II) превращается в 1,5-диэтокси-1,5-диборциклооктан (III) ($R=C_2H_5-$)

$$(II) \xrightarrow{ROH} RO-B \begin{matrix} CH_2CH_2CH_2 \\ \\ CH_2CH_2CH_2 \end{matrix} B-OR + C_3H_6 + H_2$$

(III)

$$R=C_2H_5-;\ n\text{-}C_4H_9-.$$

Последнее соединение нагреванием с н.гексиловым спиртом было переэтерифицировано в 1,5-ди-н.гексокси-1,5-диборциклооктан (III) ($R=n\text{-}C_6H_{13}-$).

Циклические соединения (III), подобно эфирам ароматических [2] и алифатических [3] борорганических кислот, сравнительно гладко реагируют с пятихлористым фосфором с образованием 1,5-дихлор-1,5-диборциклооктана (IV)

$$RO-B \begin{matrix} CH_2CH_2CH_2 \\ \\ CH_2CH_2CH_2 \end{matrix} B-OR + 2PCl_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow Cl-B \begin{matrix} CH_2CH_2CH_2 \\ \\ CH_2CH_2CH_2 \end{matrix} B-Cl + 2POCl_3 + BuCl$$

(IV)

При действии на (III) одного эквивалента пятихлористого фосфора также получается (IV) и остается не вошедшим в реакцию (III). Очевидно, образующийся на первой стадии реакции циклический хлорэфир —1-хлор-5-бутокси-1,5-диборциклооктан более реакционноспособен по отношению к PCl_5, чем исходный эфир.

При действии избытка этиламина на 1,5-дихлор-1,5-диборциклооктан в эфирном растворе образуется 1,5-ди-(этиламино)-1,5-дибоциклооктан (V) и солянокислый этиламин.

$$Cl-B \begin{matrix} CH_2CH_2CH_2 \\ \\ CH_2CH_2CH_2 \end{matrix} B-Cl + 4C_2H_5NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_2H_5NHB \begin{matrix} CH_2CH_2CH_2 \\ \\ CH_2CH_2CH_2 \end{matrix} B-NHC_2H_5 + 2C_2H_5NH_2 \cdot HCl$$

(V)

Соединения ряда 1,5-диборциклооктана представляют собой новый класс борорганических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводились в атмосфере азота.

Полимер из триаллилбора (II). 10,8 *г* (0,08 *моль*) триаллилбора и 14,7 *г* (0,08 *моль*) триизобутилбора нагревались 2,5 часа при 130—140°. Выделилось 4 *л* изобутилена (0,178 *моль*). Остаток промывался абсолютным эфиром и следы растворителя удалялись на-

греванием в вакууме. Получен полимер, представляющий собой желатинообразную бесцветную массу. Полимер набухает в эфире и бензоле, нерастворим в диоксане и *о*-ксилоле.

1,5-Ди-н. бутокси-1,5-диборциклооктан (III) ($R=n$-C_4H_9). Смесь 20,4 *г* полимера (II) и 35 *мл* н.бутилового спирта нагревалась 4 часа при 120—130°, причем выделилось 3300 *мл* газа, содержащего 58,7% (0,086 *моль*) пропилена, 36,5% (0,054 *моль*) водорода и 4,8% (0,007 *моль*) пропана. Избыток н. бутилового спирта отгонялся, и остаток перегонялся в вакууме. Получено 18,9 *г* 1,5-ди-н. бутокси-1,5-диборциклооктана с т. кип. 106—109° (2 *мм*). При повторной перегонке вещество имело т. кип. 106—107° (2 *мм*); d_4^{20}0,880; n_D^{20} 1,4510

Найдено %: C 66,85; 66,92; H 11,72; 12,00; B 8,74; 8,68
$C_{14}H_{30}B_2O_2$. Вычислено %: C 66,72; H 11,99; B 8,59

Найдено: *M* 253,7
Вычислено: *M* 252,0

Вещество вспыхивает на воздухе, легко гидролизуется водой, смешивается с эфиром и бензолом.

1,5-Диэтокси-1,5-диборциклооктан (III) ($R=C_2H_5$). Смесь 15,6 полимера (II) и 35 *мл* абсолютного этилового спирта кипятилась с обратным холодильником в течение 7 час до полного растворения полимера. Избыток этилового спирта отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Выделено 5,6 *г* 1,5-диэтокси-1,5-диборциклооктана с т. кип. 53—54° (2 *мм*); d_4^{20}0,882; n_D^{20}1,4444

Найдено %: B 10,84; 10,85
$C_{10}H_{22}B_2O_2$. Вычислено %: B 11,04

Вещество легко гидролизуется водой и вспыхивает на воздухе.

1,5-Ди-н. гексокси-1,5-диборциклооктан (III) ($R=C_6H_{13}$). Смесь 4,6 *г* 1,5-диэтокси-1,5-диборциклооктана и 15,5 *г* гексилового спирта кипятилась 20 мин. с обратным холодильником. Затем этанол и избыток гексилового спирта отгонялись, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 5,7 *г* (78,5% от теорет.) 1,5-ди-н. гексокси-1,5-диборциклооктана с т. кип. 149—155° (2 *мм*). При повторной перегонке вещество имело т. кип. 150—152° (2 *мм*); d_4^{20}0,874; n_D^{20}1,4511

Найдено %: C 70,11; 70,27; H 12,31; 12,43; B 6,91; 6,69
$C_{18}H_{38}B_2O_2$. Вычислено %: C 70,16; H 12,43; B 7,02

1,5-Дихлор-1,5-диборциклооктан (IV). К 12,2 *г* (0,048 *моль*) 1,5-ди-н. бутокси-1,5-диборциклооктана, помещенным в двухгорлую колбу, снабженную двурогой насадкой, вводом для азота и обратным холодильником, порциями, при встряхивании, прибавлялось 19,9 *г* (0,096 *моль*) пятихлористого фосфора. Сначала реакция шла с разогреванием, последние порции пятихлористого фосфора прибавлялись при подогревании смеси. Хлористый н. бутил и хлорокись фосфора отгонялись в вакууме и собирались в ловушку, охлаждаемую твердой двуокисью углерода, остаток фракционировался. Получено 6,2 *г* (72,6% от теорет.) 1,5-дихлор-1,5-диборциклооктана с т. кип. 45—47° (2 *мм*); d_4^{20}1,123.

Найдено %: C 40,02; 40,13; H 6,98; 6,80; B 12,71; 12,31; Cl 40,44; 40,50

$C_6H_{12}B_2Cl_2$. Вычислено %: C 40,78; H 6,84; B 12,25; Cl 40,13

В опыте получено 8,8 *г* н.бутилхлорида и 8,5 *г* хлорокиси фосфора. Вещество воспламеняется на воздухе и полимеризуется при медленной перегонке.

1,5-Ди-(этиламино)-1,5-диборциклооктан (V). К 10,8 *г* (0,24 *моль*) этиламина в 15 *мл* абсолютного эфира, при перемешивании, при —30° в течение часа прикапывалось 7 *г* (0,04 *моль*) 1,5-дихлор-1,5-диборциклооктана в 15 *мл* абсолютного эфира. После окончания реакции смесь перемешивалась при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывался, промывался эфиром, бензолом. Эфир отгонялся, остаток перегонялся в вакууме. Выделен 1,5-ди-(этиламино)-1,5-диборциклооктан с т. кип. 71—73° (2 *мм*); (23,1% от теорет.); d_4^{20}0,867; n_4^{20}1,4701. Вспыхивает на воздухе.

Найдено %: C 61,35; 61,43; H 12,28; 12,31; B 11,08; 11,14
$C_{10}H_{24}B_2N_2$. Вычислено %: C 61,91; H 12,47; B 11,16

Найдено: *M* 192,0
Вычислено: *M* 193,9

В опыте получена также солянокислая соль этиламина с т. пл. 105—107°.

ВЫВОДЫ

1. Триаллилбор реагирует с триизобутилбором с образованием полимерного продукта.
2. При действии спиртов на полимер образуются 1,5-диалкокси-1,5-диборциклооктаны.
3. При действии PCl_5 на 1,5-дибутокси-1,5-диборциклооктан получается 1,5-дихлор-1,5-диборциклооктан.
4. 1,5-Дихлор-1,5-диборциклооктан реагирует с этиламином с образованием 1,5-ди-(этиламино)-1,5-диборциклооктана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 556.
2. Б. М. Михайлов и Н. С. Федотов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 375.
3. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 508.

Э. Н. САФОНОВА, В. М. БЕЛИКОВ и С. С. НОВИКОВ

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ НИТРОПИРРОЛОВ, СВЯЗАННЫЕ С ПОДВИЖНОСТЬЮ СВЯЗИ N—H

В предыдущем сообщении [1] нами было отмечено, что нитропирролы, не замещенные при азоте, являются кислотами, причем их кислотность зависит от числа и положения нитрогрупп в пиррольном ядре. Из исследованных нами нитропирролов 2-нитропиррол является наиболее слабой кислотой (pK 10,6), 2,4-динитропиррол представляет собой более сильную кислоту (pK 6,3) и самым кислым оказался 2,5-динитропиррол (pK 3,6). Естественно было предположить, что эти соединения будут проявлять активность в химических реакциях, связанных с подвижностью атома водорода, причем мы надеялись проследить хотя бы качественно изменение этой активности в зависимости от константы диссоциации нитропирролов. С этой целью мы изучили солеобразование, цианэтилирование и метилирование упомянутых нитропирролов.

Все три нитропиррола образуют устойчивые натриевые соли; можно также получить их аммониевые соли, однако аммониевая соль 2-нитропиррола — наиболее слабой кислоты — неустойчива и легко разлагается с выделением NH_3 и исходного 2-нитропиррола. Совсем не удается получить гидразиновую соль 2-нитропиррола; 2,4- и 2,5-динитропирролы дают нормальные гидразиновые соли. Все полученные соли нитропирролов при подкислении разбавленной H_2SO_4 количественно выделяют исходные нитропирролы.

Цианэтилирование нитропирролов, по-видимому, подчиняется закономерности, заключающейся в том, что чем более кислое соединение вводится в реакцию цианэтилирования, тем более кислый катализатор нужно употреблять при реакции. Так, при цианэтилировании 2-нитропиррола употребляется CH_3ONa; в случае 2,4-динитропиррола наилучшие результаты получаются при использовании в качестве катализатора CH_3COOK; цианэтилирование же 2,5-динитропиррола нам не удалось осуществить ни при каких условиях (были испробованы CH_3ONa, CH_3COOK и CH_3COOH). Метилирование 2,5-динитропиррола диметилсульфатом также протекает хуже, чем для других нитропирролов [2].

Таким образом, степень подвижности водорода является главным определяющим фактором при протекании этих реакций. Связь N — H в зависимости от ее подвижности становится способной к реакциям, характерным для подвижных атомов водорода метиленовой группы, спиртов или карбоновых кислот, характер же атома, с которым связан водород, по-видимому, играет значительно меньшую роль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Натриевая соль 2-нитропиррола. 0,5 *г* 2-нитропиррола растворяют в диоксане, к раствору прибавляют по каплям при охлаждении раствор метилата натрия до щелочной реакции на лакмус. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодного диоксана, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из н.бутилового спирта. Чистая соль получена в виде золотистых чешуек с т. разл. 240—260°. Выход 0,5 *г* (83% от теорет.). Соль растворима в метиловом и этиловом спирте и в воде. Водный раствор ее показывает сильно щелочную реакцию.

Натриевая соль 2,4-динитропиррола*. Соль получают аналогично, кристаллизуют из диоксана; она представляет собой желтые блестящие пластинки, которые выветриваются на воздухе. Выход количественный, т. пл. 235° (разл.). Растворима в воде (раствор показывает слабо щелочную реакцию), в метиловом и этиловом спиртах.

Натриевая соль 2,5-динитропиррола. 0,5 *г* 2,5-динитропиррола растворяют в метиловом спирте, прибавляют по каплям при охлаждении раствор метилата натрия до щелочной реакции на лакмус. Спирт выпаривают и остаток перекристаллизовывают из н.бутилового спирта. Чистая соль получена в виде блестящих желтых игл. Выход 0,56 *г* (98% от теории), т. пл. 229—230° (разл.). Растворима в воде с нейтральной реакцией, в метиловом спирте, хуже — в этиловом.

Аммониевая соль 2-нитропиррола. Раствор 0,5 *г* 2-нитропиррола в диоксане обрабатывают на часовом стекле 25%-ным раствором NH_4OH; образовавшиеся кристаллы отжимают на пористой пластинке. Выход 0,36 *г* (62%). Соль имеет т. пл. 40° (с разложением) и при комнатной температуре в течение часа разлагается с выделением аммиака и образованием исходного 2-нитропиррола.

Аммониевая соль 2,4-динитропиррола. Раствор 0,5 *г* 2,4-динитропиррола в диоксане или метиловом спирте обрабатывают избытком концентрированной NH_4OH, выпаривают и перекристаллизовывают из н. бутилового спирта. Выход 0,41 *г* (74,5%). Полученная соль имеет т. пл. 155—156° с разложением (запах NH_3). При комнатной температуре устойчива.

Аммониевая соль 2,5-динитропиррола. Получена аналогично из 0,5 *г* 2,5-динитропиррола; выход 88% от теорет.Соль кристаллизуют из воды с добавлением капли раствора аммиака. Золотистые иглы с т. разл. 215—245° (возгоняется); при комнатной температуре устойчива

Найдено %: C 27,57; 27,56; H 3,57; 3,60; N 31,59; 31,81
$C_4H_6N_4O_4$. Вычислено %: C 27,58; H 3,45; N 32,18

3b

Гидразиновая соль 2,4-динитропиррола. 0,5 *г* 2,4-динитропиррола растворяют в этиловом спирте и добавляют гидразингидрат до щелочной реакции на лакмус. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из н.бутилового спирта. Соль представляет собой золотистые иглы с т. пл. 185° (с разложением); выход количественный

Найдено %: C 25,44; 25,54; H 3,67; 3,85; N 37,25; 37,32
$C_4H_7N_5O_4$. Вычислено %: C 25,40; H 3,70; N 37,04

2c

Гидразиновая соль 2,5-динитропиррола. Получена аналогично. Соль кристаллизуют из воды или из этилового спирта. Выход количественный; золотистые иглы с т. разл. ~220° со вспышкой

Найдено %: C 25,07; 25,20; H 3,71; 3,52; N 37,84; 37,52
$C_4H_7N_5O_4$. Вычислено %: C 25,40; H 3,70; N 37,04

3c

2-Нитро-N-(β-цианэтил)пиррол. 10 *г* 2-нитропиррола растворяют в 30 *мл* акрилонитрила, добавляют 6 *мл* раствора метилата натрия и нагревают при перемешивании на водяной бане в течение 10 час.; оставляют на ночь, отфильтровывают 3,45 *г* Na-соли 2-нитропиррола, отгоняют акрилонитрил, а остаток перекристаллизовывают из этилового спирта с добавлением активированного угля. Выход 6,7 *г* (50% от теорет.); т. пл. 74—75°

Найдено %: C 50,78; 50,64; H 4,21; 4,21; N 25,07; 25,18
$C_7H_7N_3O_2$. Вычислено %: C 50,91; H 4,24; N 25,45

4

2,4-Динитро-N-(β-цианэтил)пиррол. К раствору 0,5 *г* 2,4-динитропиррола в 5 *мл* акрилонитрила добавляют раствор 0,1 *г* $NaHCO_3$ в 1 *мл* воды или 1 *мл* 33%-ного раствора CH_3COOK в C_2H_5OH, нагревают на водяной бане при перемешивании 5 час., выпаривают, а остаток перекристаллизовывают из спирта с добавлением активированного угля. Выход 0,4 *г* (64% от теорет.); т. пл. 119—120°

Найдено %: C 40,03; 40,19; H 3,29; 3,34; N 26,30; 26,26
$C_7H_6N_4O_4$. Вычислено %: C 40,00; H 2,86; N 26,67

5

2,5-Динитро-N-метилпиррол. К раствору 0,5 *г* 2,5-динитропиррола в 4 *мл* 8%-ного водного NaOH прибавляют 2 *мл* диметилсульфата, оставляют на ночь, добавляют избыток щелочи и отделяют нерастворимый в ней 2,5-динитро-N-метилпиррол. Выход 0,2 *г* (37% от теорет.); т. пл. 98—98,5° (из HNO_3, $d = 1,3$)

Найдено %: C 35,02; 35,05; H 3,58; 3,35; N 24,41; 24,26;
$C_5H_5N_3O_4$. Вычислено %: C 35,08; H 2,94; N 24,57

6

* Для некоторых синтезированных нами нитропирролов определена бактериостатическая активность. Все они представляют в этом отношении мало интереса, кроме натриевой соли 2,4-динитропиррола, которая обладает выраженной туберкулостатической активностью in vitro и подавляет рост Mycobacteriume tuberculosis var hominis в разведении 1:512 000. Бактериостатическая активность была определена во ВНИХФИ им. Орджоникидзе проф. Н. Г. Першиным, которому авторы пользуются случаем принести глубокую благодарность.

Из щелочного фильтрата при подкислении разбавленной H_2SO_4 выделено 0,21 *г* исходного 2,2-динитропиррола с т. пл. 172°.

ВЫВОДЫ

Изучено солеобразование, метилирование и цианэтилирование незамещенных при азоте нитропирролов и показано, что протекание этих реакций зависит от кислотности исследованных нитропирролов.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 8.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, В. М. Беликов, Ю. П. Егоров, Э. Н. Сафонова и Л. В. Семенов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 8 (в печати).
2. Э. Н. Сафонова, В. М. Беликов и С. С. Новиков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 7 (в печати).

В. А. ШИБНЕВ, Т. Д. КОЗАРЕНКО и К. Т. ПОРОШИН

О ВЫДЕЛЕНИИ *L*-ПРОЛИНА и *L*-ОКСИПРОЛИНА РОДАНИЛАТНЫМ СПОСОБОМ

Извлечение *L*-пролина из солянокислого гидролизата желатины при помощи тетратиоцианатодианилидихромовой кислоты [1] $[Cr(CNS)_6(C_6H_5NH_2)_2]$ («роданиловая кислота») а *L*-оксипролина — солью «рейнеке» является одним из доступных методов получения этих иминокислот [2]. Однако большое сходство этих кислот [1] не позволяет получить их в чистом виде. Так, нами установлено распределительной хроматографией на бумаге, что выделенный «роданилатным» способом *L*-пролин содержит примесь *L*-оксипролина, от которого освобождается лишь дополнительной очисткой. Установлено также, что лучшие фирменные образцы *L*-оксипролина, полученные через соль «рейнеке», содержат заметные количества *L*-пролина [3]. Так как «роданилат» аммония в описанных условиях [1] извлекает из гидролизата желатины как *L*-пролин, так и *L*-оксипролин, мы использовали это свойство, внеся некоторые изменения, с тем чтобы получить хроматографически чистый *L*-оксипролин. Предлагаемые изменения позволяют наряду с получением целевого продукта — *L*-пролина — дополнительно извлечь исключительной чистоты *L*-оксипролин. Выход *L*-оксипролина достигается 12% от общего количества этой иминокислоты, содержащейся в желатине.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выделения иминокислот из желатины «роданилатным способом» целесообразно исходить из роданилата аммония, описанного Бергманом [1], и гидролизата желатины, полученного гидролизом в концентрированной соляной кислоте продажной желатины (в весовом отношении кислоты к желатине 3 : 1) при 100° в течение 10 час. с обратным холодильником [4]. Гидролизат желатины концентрируется в вакууме до густого сиропа, дважды разбавляется равным количеством дистиллированной воды и вновь упаривается до сиропа, который растворяется в 4-кратном количестве дистиллированной воды, нагревается 10—20 мин. до 100° с животным углем, фильтруется. Просветленный фильтрат (слегка коричневого цвета) доводится дистиллированной водой до такого объема, чтобы 200 *г* желатины приводилось на 1720 *мл* раствора. 100 *г* роданилата аммония быстро растворяются в 700 *мл* метанола (при 20—30°) и максимально быстро фильтруются. Профильтрованный раствор сливается с гидролизатом желатины (1040 *мл*) при комнатной температуре. Немедленно выпадает обильный осадок пурпурных кристаллов роданилата *L*-пролина и *L*-оксипролина, заполняющих весь объем смеси. По охлаждении этой смеси до 0° осадок фильтруется, промывается тремя порциями (по 200 *мл*) ледяной дистиллированной воды, тщательно отжимается на фильтре и сушится при температуре 30—40°; вес ~ 96 *г*.

Нет нужды этот осадок перекристаллизовывать из метанола, как рекомендуется методикой Бергмана [1], так как при этом теряется значительное количество роданилата *L*-оксипролина. Сухой порошок роданилата иминокислот (96 *г*) смешивается с раствором 20 *мл* пиридина в 580 *мл* дистиллированной воды, и смесь энергично встряхивается в закрытом сосуде или интенсивно перемешивается мешалкой в открытом сосуде до тех пор (обычно ~ 15 час.), пока весь осадок не всплывает (в виде розовой пены) на поверхность смеси. Оставшиеся на дне сосуда комочки роданилата перетираются и вновь встряхиваются 2 — 3 часа. После того как весь осадок всплывет на поверхность, а снизу отслоится прозрачный розовый слой, смесь фильтруется, и высушенный осадок вновь превращается в роданилат аммония дей-

твием аммиака на его раствор в метаноле, а к фильтру приливается 3—4 капли уксусной кислоты; выпавший розовый осадок отфильтровывается, и фильтрат слегка розового цвета упаривается в вакууме досуха.

Розовый остаток растворяется в 50 *мл* дистиллированной воды, упаривается в вакууме досуха и для удаления следов влаги растворяется в 70 *мл* теплого метанола (50°) с последующей отгонкой растворителя в вакууме. Сухой остаток снимается со стенок посуды, в которой производилась упарка метанола, по возможности измельчается до мелкого порошка, к которому затем приливается 55 *мл* метанола, и при нагревании до 35—40° смесь энергично встряхивается. При этом почти весь L-пролин переходит в раствор, а нерастворившийся остаток представляет собой смесь L-пролина (40%) и L-оксипролина (60%). Осадок иминокислот после отделения от фильтрата (А) промывается 3 *мл* охлажденного до 0° метанола (дважды) и 5 *мл* сухого эфира (дважды). Вес сухого порошка иминокислот — 1,75 *г*. Последний перекристаллизовывают из воды метанолом. Выпавшие кристаллы отсасываются и промываются 3 *мл* метанола (0°) и сушатся; вес 1,45 *г*. После двух последующих перекристаллизаций полученного продукта описанным способом получается 1,12 *г* L-оксипролина (12% имеющегося в желатине) высокой чистоты

Найдено %: C 49,52 H 7,45; N 11,52
$C_5H_9O_3N$ Вычислено %: C 49,6; H 7,43; N 11,6
$[\alpha]_D^{20}$ — 76,1 (*C* 1,0, в воде)

Литературные данные [5]: $[\alpha]_D^{20}$ — 76,1 (*C* 1,001 в воде). На хроматограмме в системе бутанол — уксусная кислота — вода, проявленной как методом хлорирования [6], так и изатином, вещество дает одно пятно, соответствующее L-оксипролину ($R_f = 0{,}42$).

К фильтру А, содержащему L-пролин в метаноле, осторожно приливают при 20° сухой эфир до легкого помутнения, и после потирания смесь оставляют на ночь в холодильном шкафу. Выпавшие кристаллы (11,2 *г*) отсасываются, промываются сухим эфиром и для очистки от желтизны нагреваются с животным углем до 100° в воде (20 *мл*). После фильтрования от угля слегка розовый раствор упаривается в вакууме досуха, остаток растворяется в метаноле и раствор упаривается в вакууме досуха. Сухая кристаллическая масса растворяется в метаноле (50 *мл*) при 35—40°, нерастворившаяся часть (L-оксипролин) отделяется фильтрованием, и к фильтрату прибавляется сухой эфир (~40 *мл*) до легкого помутнения раствора. Кристаллизация продолжается в течение ночи в холодильном шкафу. Выпавшие кристаллы (в виде мелких белых иголочек) представляют собой L-пролин высокой чистоты (10,2 *г* 9% взятой желатины). На хроматограмме в системе бутанол — уксусная кислота — вода вещество дает одно пятно ($R_f = 0{,}32$) и только следы L-оксипролина, который отделяется при последующей кристаллизации и получается хроматографически чистый L-пролин, $[\alpha]_D^{20}$ — 87,2 (*C* 0,5 в воде).

ВЫВОДЫ

1. Описан метод выделения L-оксипролина из гидролизата желатины «роданилатным методом» при совместном выделении L-пролина.

2. Предложен способ отделения L-пролина от L-оксипролина и получения каждой из этих иминокислот в хроматографически чистом виде при их совместном выделении из солянокислого гидролизата желатины.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9. XII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bergmann, J. Biol. Chem. 110, 471 (1935).
2. E. Fischer, E. Abderhalden, Ber. 37, 3072 (1904); E. Fischer, I. Reif, Liebigs Ann. Chem. 363, 122 (1908).
3. I. Kapfhammer, I. Mohu, Physiol. Chem. 306, 76 (1956).
4. M. Bergmann, S. W. Fox, J. Biol. Chem. 109, 317 (1935).
5. O. Kovacs, M. Halmes, I. Bernath, Acta phys. et chem. Szegcel 3, 118 (1957).
6. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин. Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1500; H. Rydon, P. W. Smith, Nature 169, 922 (1952); F. Reindel, W. Hoppe, Ber. 87, 1103 (1954).

Г. И. НИКИШИН

РЕАКЦИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА С ПОЛИХЛОРЭТИЛЕНАМИ

Почти все реакции метилового спирта осуществляются по гидроксильной группе. Реакций метилового спирта, в результате которых образуются соединения, сохраняющие OH-группу, известно очень мало. Урри с сотрудниками [1] сообщил, что при инициировании перекисями метиловый спирт присоединяется к олефинам с образованием соответствующих предельных спиртов. Кроме того, метиловый спирт вступает в реакцию теломеризации с этиленом, что ведет к синтезу высокомолекулярных спиртов. В настоящей работе было обнаружено, что при взаимодействии тетрахлорэтилена с метиловым спиртом в проточной системе при 560—570° атом водорода в метильной группе замещается на перхлорвинильный радикал

$$Cl_2C = CCl_2 + CH_3OH \xrightarrow{560-570^\circ} Cl_2C = CCl - CH_2OH + HCl$$

Выход 1,1,2-трихлорпропен-1-ола-3 составил 24% в расчете на исходный тетрахлорэтилен и 60—70% в расчете на вступивший в реакцию. Этот спирт легко и с хорошими выходами дает β-цианэтиловый эфир при реакции с акрилонитрилом и сложный эфир при реакции с хлористым ацетилом. Аналогично тетрахлорэтилену реагируют с мети-

$$Cl_2C = CClH + CH_3OH \xrightarrow{560-570^\circ} Cl_2C = CH - CH_2OH + HCl$$

$$ClHC = CHCl + CH_3OH \xrightarrow{560-570^\circ} ClHC = CH - CH_2OH + HCl$$

ловым спиртом трихлорэтилен и дихлорэтилен. Последний, однако, образует 1-хлорпропен-1-ол с выходом всего лишь 5%. Наличие в спиртах гидроксильной группы и кратной связи подтверждено ИК-спектрами. Полученные спирты, особенно 1,1-дихлорпропен-1-ол-3, вызывают сильное раздражение кожи. Попытка получить аллиловый спирт конденсацией метанола с хлорвинилом в аналогичных условиях не увенчалась успехом. При взаимодействии тетрахлорэтилена с бензолом и толуолом при 590° в первом случае трихлорвинильная группа вступает в ядро, во втором — в CH_3-группу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция метилового спирта с тетрахлорэтиленом. Смесь, состоящая из 166 *г* (1 *моль*) тетрахлорэтилена и 160 *г* (5 *моль*) метилового спирта, пропускалась со скоростью 20 *г/час* при температуре 560—570° через пустую кварцевую трубку диаметром 21 *мм*. Трубка помещалась в каталитическую электропечь длиной 600 *мм*. Продукты реакции конденсировались в холодильнике с водяным охлаждением. В результате было получено 312 *г* конденсата, от которого отгонялось 240 *г* смеси не вступивших в реакцию метилового спирта и тетрахлорэтилена (азеотроп). Высококипящий остаток после отделения от него воды (6 *мл*) сушился над Na_2SO_4 и подвергался фракционной перегонке. Было выделено 38,8 *г* (выход 24%, считая на исходный тетрахлорэтилен) 1,1,2-трихлорпропен-1-ола-3 с т. кип. 82—83° (12 *мм*); d_4^{20} 1,5509; n_D^{20} 1,5212; найдено *MR* 31,70 вычислено *MR* 31,55

Найдено %: C 22,75; 22,73; H 2,04; 2,07
$C_3H_3OCl_3$. Вычислено %: C 22,32; H 1,87

β-Цианэтиловый эфир 1,1,2-трихлорпропен-1-ола-3. К смеси 18 *г* (0,11 *моль*) 1,1,2-трихлорпропен-1-ола-3, 0,4 *г* едкого кали, растворенного в 0,4 *мл* воды, было добавлено 8 *г* (0,15 *моль*) акрилонитрила. Реакция начинается при нагревании реакционной смеси до 55°, после чего идет с саморазогреванием — температура повышается до 80°. После окончания повышения температуры реакционная смесь нагревалась еще 9 час. при 60°, после чего промывалась слабой соляной кислотой, водой и сушилась над Na_2SO_4. При перегонке было выделено 16 *г* (выход 68%) β-цианэтилового эфира 1,1,2-трихлорпропен-1-ола-3 с т. кип. 118—118,5° (2 *мм*); d_4^{20} 1,3866; n_D^{20} 1,5020; найдено *MR* 45,67; вычислено *MR* 45,54

Найдено %: C 33,82; 33,69; H 3,03; 2,95
$C_6H_6OCl_3N$. Вычислено %: C 33,59; H 2,82

Эфир уксусной кислоты и 1,1,2-трихлорпропен-1-ола-3. К 12,5 *г* (0,077 *моль*) 1,1,2-трихлорпропен-1-ола-3 было добавлено 18,8 *г* (0,24 *моль*) хлористого ацетила — идет бурная реакция, сопровождающаяся выделением хлористого водорода. Спустя 3 часа от реакционной смеси отгонялся не вошедший в реакцию хлористый ацетил, остаток промывался водой и сушился над Na_2SO_4. При перегонке было выделено 11 *г*

(выход 70%) эфира с т.кип.101—102° (30 *мм*); d_4^{20} 1,4164; n_D^{20} 1,4872; найдено MR 45,67; вычислено MR 45,54

Найдено %: C 29,85; 29,86; H 2,64; 2,62
$C_5H_5O_2Cl_3$. Вычислено %: C 29,51; H 2,48

Реакция метилового спирта с трихлорэтиленом. В вышеописанном приборе через трубку пропускалась смесь 145 *г* (1,1 *моль*) трихлорэтилена и 176 *г* (5,5 *моль*) метилового спирта со скоростью 23 *г/мин.* В результате получилось 290 *г* конденсата, от которого было отогнано 240 *г* не вошедших в реакцию исходных продуктов. При перегонке высококипящего остатка было получено 27 *г* (выход 20%) 1,1-дихлорпропен-1-ола-3 с т.кип.86—86,5°(34 *мм*); d_4^{20} 1,3764; n_D^{20} 1,4921;найдено MR 26,78; вычислено MR 26,71

Найдено %: C 28,47; 28,67; H 3,19; 3,20
$C_3H_4OCl_2$. Вычислено %: C 28,37; H 3,18

Литературные данные [2]: т. кип. 56—57° (4 *мм*); d_4^{20} 1,3763; n_D^{20} 1,4945.

Реакция метилового спирта с 1,2-дихлорэтиленом. Смесь, состоящая из 144 *г* (1,5 *моль*) цис-дихлорэтилена и 240 *г* (7,5 *моль*) метилового спирта, пропускалась через трубку со скоростью 16 *г/час.* От 342 *г* конденсата было отогнано 300 *г* не вошедших в реакцию исходных продуктов и отделено 6 *см* воды. Из остатка выделено 7,3 *г* (выход 5,2%) 1-хлорпропен-1-ола-3 с т. кип.70—71° (30 *мм*);d_4^{20}1,1697; n_D^{20} 1,4652;найдено MR 21,87; вычислено MR 21,88

Найдено %: C 39,11; 39,03; H 5,68; 5,76
C_3H_5OCl. Вычислено %: C 38,94; H 5,45

Литературные данные [3]: т. кип. 163,6°; d_4^{20} 1,1729; n_D^{20} 1,4664.

Во всех высокотемпературных опытах в трубке и колбе для перегонки остается небольшое количество твердого, хрупкого вещества.

ВЫВОДЫ

Обнаружена новая реакция метилового спирта с полихлорэтиленами, ведущая к образованию хлораллиловых спиртов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Urry, F. W. Stacey, O. O. Iuveland, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 450 (1954).
2. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост и А. Н. Несмеянов, Изв.АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 1202.
3. L. F. Hatch, A. C. Moore, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 285 (1944).

Л. И. ЗАХАРКИН и О. Ю. ОХЛОБЫСТИН

ПОЛУЧЕНИЕ БОРТРИАЛКИЛОВ ДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭФИРЫ МЕТАБОРНОЙ КИСЛОТЫ

В то время как взаимодействие металлоорганических соединений с эфирами борной кислоты для получения бортриалкилов широко исследовано [1], реакция с эфирами метаборной кислоты $(ROBO)_3$, приводящая к бортриалкилам, не изучена. Между тем эфиры метаборной кислоты, легко получающиеся по реакции [2] $(RO)_3B + B_2O_3 \rightarrow (ROBO)_3$, могут представить интерес в этом отношении, так как позволяют использовать в реакции за счет борного ангидрида в три раза меньшее количество эфира борной кислоты. Мы нашли, что алкилметабораты $(ROBO)_3$ ($R = CH_3$, $n = C_4H_9$) при взаимодействии с алюминийтриалкилами, цинкдиалкилами и магнийгалоидалкилами образуют с высоким выходом бортриалкилы по реакциям:

$$(ROBO)_3 + AlR'_3 \rightarrow R'_3B + Al_2O_3 + (RO)_3Al$$

$$R' = C_2H_5;\ i\text{-}C_4H_9$$

$$(ROBO)_3 + ZnR'_2 \rightarrow R'_3B + ZnO + (RO)_2Zn$$

$$R' = C_2H_5;\ C_3H_7$$

$$(ROBO)_3 + R'MgX \rightarrow R'_3B + MgO + MgX + ROMgX$$

$$R' = n\text{-}C_4H_9;\ i\text{-}C_5H_{11}$$

Реакция алкилметаборатов с алюминийтриалкилами и цинкдиалкилами протекает энергично; образовавшиеся бортриалкилы отгоняются после непродолжительного нагревания непосредственно из реакционной среды. Для получения бортриалкилов из алкилметаборатов можно также использовать галоидалкильные производные алюминия. При взаимодействии бутилметабората с эквимолекулярной смесью $C_2H_5AlBr_2$ и $(C_2H_5)_2AlBr$ получен с выходом 90% триэтилбор. Оказалось, что реакции $n = C_4H_9MgBr$, $n = C_4H_9MgCl$ и $i = C_5H_{11}MgBr$ с бутилметаборатом могут производиться в толуоле или ксилоле без применения эфира или каких-либо других катализаторов реакции Гриньяра. При одновременном добавлении к активированным йодом магниевым стружкам галоидного алкила, алкилметабората и толуола происходит энергичная реакция, приводящая к соответствующему бортриалкилу. Аналогичным образом протекает реакция и в случае алкилбората.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение бортриалкилов из алкилметаборатов и алюминий- и цинкалкилов проводилось по общей методике. К алкилметаборату, помещенному в трехгорлую колбу с обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой с резиновым сальником, добавлялся в атмосфере чистого азота соответствующий триалкилалюминий или диалкилцинк; реакционная масса нагревалась (100°) при энергичном перемешивании 2—3 часа, и триалкилбор отгонялся непосредственно из реакционной массы в токе чистого азота, промывался водой и перегонялся. Результаты опытов приведены в таблице.

Таблица

Алкилметаборат	Количество в *г*	R'_3Al или R'_2Zn	Количество в *г*	Выход R'_3B в %	Т. кип. в °С (*р* в *мм* рт. ст.)
$(CH_3OBO)_3$	5,8	$(C_2H_5)_3Al$	12	65,3	94—96
$(CH_3OBO)_3$	11,6	$(C_2H_5)_2Zn$	37	83,7	94—96
$(C_4H_9OBO)_3$	10	$(C_2H_5)_3Al$	11,5	94	94—96
$(C_4H_9OBO)_3$	10	$(C_2H_5)_2Zn$	20	71,4	94—96
$(CH_3OBO)_3$	11,6	$(i\text{-}C_4H_9)_3Al$	40	65,3	67—68(15)
$(C_4H_9OBO)_3$	30	$(i\text{-}C_4H_9)_3Al$	70	91	62 (12)
$(CH_3OBO)_3$	5,8	$(C_3H_7)_2Zn$	20	70	154—156
$(C_4H_9OBO)_3$	9	$(C_3H_7)_2Zn$	20	81	154—156
$(C_4H_9OBO)_3$	10	$(C_2H_5)_3Al_2Br_3$	40	90,8	94—96

Получение бортриалкилов через алкилмагнийгалогениды проводилось в аналогичном приборе. В колбу помещалось 10 *г* магния в виде стружки; после обычного активирования йодом добавлялось ~5 *мл* галоидного алкила, и смесь нагревалась до кипения, что обычно совпадало с началом реакции. К начавшему реагировать магнию добавлялась смесь 50—60 *мл* сухого толуола, 10 *г* бутилметабората и бромистого алкила (0,4 *моль*). После окончания энергичной реакции смесь нагревалась (100°) 3 часа, толуол отгонялся в вакууме, после чего перегонялся триалкилбор. Таким путем получены трибутилбор, т. кип. 61—63° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4230; выход 17,0 *г* (93,4%) и триизоамилбор, т. кип. 120—123° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4340; выход 9,0 *г* (40,1%). Трибутилбор получен также с выходом 72% из бутилбората $(C_4H_9O)_3B$ и магнийбромбутила (из 10 *г* Mg и 54,8 *г* n-C_4H_9Br) в таких же условиях.

ВЫВОДЫ

Эфиры метаборной кислоты алкилируются алюминий- и цинкалкилами, а также алкилмагнийгалогенидами до бортриалкилов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
24.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтетические методы в области металлоорганических соединений под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, Изд. АН СССР, М., 1949.
2. N. F. Lappert, J. Chem. Soc. 1958, 2790.

А. К. ПИКАЕВ и П. Я. ГЛАЗУНОВ

ДЕЙСТВИЕ ЖЕСТКИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА СИСТЕМУ $KJ - KJO_3 - H_2O - CHCl_3$

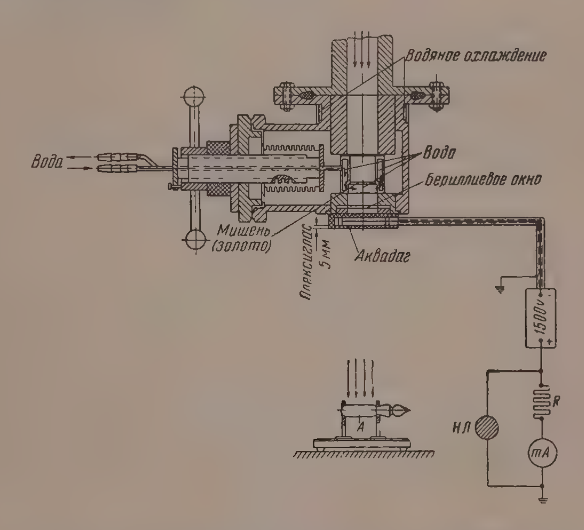
В настоящей работе изучалось действие жестких рентгеновских лучей на водные растворы смеси йодида и йодата калия, насыщенные некоторыми хлорсодержащими углеводородами. Йодид-йодатная смесь отличается высокой чувствительностью к кислотам, так как в кислой среде между KJ и KJO_3 происходит реакция:

$$5J' + JO_3' + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O$$

Поскольку известно [1—7], что при радиолизе водных растворов хлорпроизводных углеводородов образуется с большим выходом соляная кислота, то можно было ожидать, что количество выделившегося йода будет служить мерой радиационно-химической устойчивости хлорсодержащего углеводорода, присутствующего в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во всех опытах применялась дважды перегнанная вода. Йодид калия (марки «хч») и йодат калия (марки «чда») перед употреблением дважды перекристаллизовывались из бидистиллированной воды. Использованные хлорированные углеводороды очищались двукратной перегонкой.



Фиг. 1. Рентгеновская мишень-насадка и ионизационная камера-свидетель для контроля интенсивности рентгеновского пучка в опытах по изучению радиолиза системы $KJ - KJO_3 - H_2O - CHCl_3$

Для облучения растворов использовались жесткие рентгеновские лучи с максимальной энергией 1MeV, генерируемые высоковольтной ускорительной электронной трубкой с рентгеновской мишенью-насадкой. Мощность дозы определялась методом ферросульфатной дозиметрии. Интенсивность рентгеновского излучения во время опыта контролировалась при помощи ионизационной камеры, работающей в режиме на-

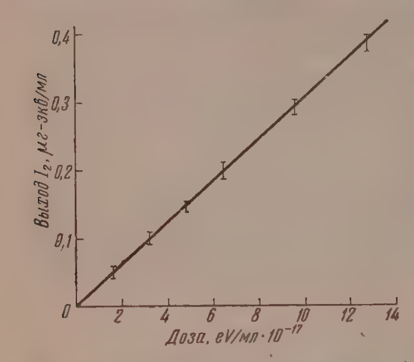
Таблица

Выходы йода при облучении двухфазных систем (мощность дозы 5,3.10¹⁴ eV(*мл/сек*)

№ по пор.	Состав системы	Выход J_2 в. экв/100 eV
1	3 *мл* водного раствора KJ и KJO_3+1 *мл* $CHCl_3$	~32
2	2 *мл* водного раствора KJ и KJO_3+2 *мл* $CHCl_3$	~54
3	1 *мл* водного раствора KJ и KJO_3+3 *мл* $CHCl_3$	~70

сыщения. Растворы облучались в стеклянных ампулах с притертыми пробками емкостью ~5 *мл*. Предварительные измерения топографии рентгеновского пучка показали, что размеры ампулы и ее расстояние от выходного окна трубки обеспечивали в пределах 10% равномерность дозного поля. Схема опыта приведена на фиг. 1.

Растворы для облучения приготавливались следующим образом: 0,7*г* йодата калия и 1,0 *г* йодида калия растворялись в 250 *мл* бидистиллированной воды*; к полученному раствору добавлялось некоторое количество хлороформа. Смесь стояла в течение нескольких часов при частом встряхивании; затем водная фаза тщательно отделялась от хлороформа. Выделившийся при облучении йод определялся с тиосульфатом натрия.



Фиг. 2. Зависимость выхода йода от интегральной дозы при облучении рентгеновскими лучами (1 MeV) системы $KJ — KJO_3 — H_2O — CHCl_3$ (мощность дозы 5,3 · 10^{14} eV/*мл·сек*)

Количество образовавшегося йода, как видно из фиг. 2, линейно возрастает с увеличением интегральной дозы в исследованной области (1,0·10^{17} — 1,5·10^{18}eV/*мл*). Выход йода, рассчитанный по наклону прямой фиг. 2, составляет ~18,5 эквивалентов на 100 eV поглощенной энергии. Результаты воспроизводились в пределах ±10%. Увеличение мощности дозы от 5,3·10^{14} до 1,3·10^{15} eV/*мл. сек* практически не сказывается на величине выхода йода.

При насыщении четыреххлористым углеродом йодид-йодатной смеси того же состава выход йода был несколько ниже (~16—17 экв./100 eV). В случае трихлорэтилена выходы йода в три раза меньше (~6,4 экв./100 eV). Последнее, по-видимому, объясняется частичным присоединением образующего йода к трихлорэтилену.

Для двухфазных систем, состоящих из хлороформа, покрытого слоем водной йодид-йодатной смеси, имеющей ту же концентрацию KJ и KJO_3, что и выше, выходы йода значительно возрастают (таблица). В этих экспериментах проведение анализов усложнялось хорошей растворимостью йода в хлороформе. Несмотря на то, что при определении йода облученные смеси энергично перемешивались, точность анализов была невысока (±20%).

Предполагая, что для однофазных систем весь йод образуется по реакции (1), имеем выход HCl, равный 18,5 молекулы /100 eV. Это значение весьма близко к величине G_{HCl}, равной 20 молекулам /100 eV, найденной Тэплиным [7] при изучении радиолиза водного раствора хлороформа в присутствии 0,02% резорцина. Так как галогенид-ионы эффективно взаимодействуют с радикалами OH [9—10], то приблизительное равенство G_{HCl} как в отсутствие, так и в присутствии KJ позволяет заключить, что радиолитическое разложение хлороформа происходит в основном под действием атомарного водорода, образующегося при радиолизе воды.

ВЫВОДЫ

1. Определен выход йода при действии жестких рентгеновских лучей на систему $KJ — KJO_3 — H_2O — CHCl_3$.
2. При насыщении йодид-йодатной смеси трихлорэтиленом выходы йода значительно ниже, чем в случае $CHCl_3$.
3. Для двухфазных систем с увеличением соотношения $CHCl_3$ — водный раствор KJ и KJO_3 выходы йода возрастают.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
25.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Taplin, C. H. Douglas, Nucleonics 6, № 6, 66 (1950).
2. G. V. Taplin, C. H. Douglas, Radiobiology 56, 577 (1951).
3. G. V. Taplin, C. H. Douglas, B. Sanchez, Nucleonics, 9, № 2, 73 (1951).
4. Д. В. Тэплин, Дозиметрия ионизирующих излучений. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, Гостехиздат, М., 1956, стр. 248.
5. H. A. Künkel, H. Maas, F. Oberheuser, Stralentherapie, 35, 293 (1956).
6. S. C. Sigoloff, Nucleonics 14, № 10, 54 (1956).
7. G. V. Taplin, Radiation Dosimetry, N. Y., 1956, стр. 382.

* Значение pH раствора смеси KJ и KJO, взятых в соотношении 10:7, равно 7,5 [8].

8. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Райт и Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, М., 1957, стр. 101.
9. T. S. Sworsky, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4687 (1954); Rad. Research, 2, 26 (1956).
10. С. А. Брусенцева и П. И. Долин, Сб. «Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии», Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 39.

А. Д. ПЕТРОВ и В. М. ВДОВИН

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С ЧЕРЕДУЮЩИМИСЯ СИЛОКСАНОВЫМИ И УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ

Как известно, линейными силиконами называют полимеры, получающиеся при гидролизе диалкилдихлорсиланов по уравнению (1)

$$R_2SiCl_2 \xrightarrow{H_2O} \left[-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}} - O - \right]_x \qquad (1)$$

Этим силиконам свойственны как свои положительные качества (пологая температурная кривая вязкости в случае масел, термо- и морозостойкость — в случае каучуков), так и существенные недостатки (низкая маслянистость масел, пониженная прочность каучуков). Недавно гибридные парафино-силиконовые полимеры были получены Соммер и Анзул [1] по нижеследующей схеме реакций

$$[А]\ BrMg(CH_2)_4MgBr + 2(CH_3)_3SiCl \xrightarrow{Т.Г.Ф.} (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$$

$$[Б]\ (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3 \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} \left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}(CH_2)_4\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O- \right]_n + 2nCH_4$$

$$[В]\ \left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}(CH_2)_4\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O- \right]_n + 2(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow CH_3\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O\left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}(CH_2)_4\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O \right]_n -\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}CH_3 \qquad (2)$$

Полученные Соммер и Анзул полимеры, в которых $n=1, 2, 3, 4$, были бесцветными жидкостями со строением средним между строением силиконов и парафиновых углеводородов; они отличались низкими температурами плавления ($-35 \div -66°$ при мол. весах 350—900) и температурной кривой вязкости, более близкой к углеводородам, нежели к метилполисилоксанам.

В настоящем исследовании нами найдены более простые пути синтеза гибридных органосиликоновых полимеров, являющихся как высокомолекулярными жидкостями, так и твердыми каучукоподобными веществами. Эти методы состоят в гидролизе дихлордисиланов, в которых между конечными атомами кремния находятся углеводородные, кремнеуглеводородные и силоксаноуглеводородные цепи желаемой величины.

Дихлордисиланы получались по уравнениям

$$Cl\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH=CH_2 + H\overset{|}{\underset{|}{Si}}Cl \rightarrow Cl-\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH_2CH_2\overset{|}{\underset{|}{Si}}-Cl \qquad (3)$$

$$CH_2=CH\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH=CH_2 + 2H\overset{|}{\underset{|}{Si}}Cl \rightarrow$$

$$\rightarrow Cl-\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH_2CH_2\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH_2CH_2\overset{|}{\underset{|}{Si}}-Cl \qquad (4)$$

$$CH_2=CHCH_2\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH_2CH=CH_2+2H\overset{|}{\underset{|}{Si}}Cl\rightarrow$$

$$\rightarrow Cl-\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH_2CH_2CH_2\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH_2CH_2CH_2\overset{|}{\underset{|}{Si}}Cl \qquad (5)$$

$$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2+2H\overset{|}{\underset{|}{Si}}Cl\rightarrow$$

$$\rightarrow Cl-\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{|}{\underset{|}{Si}}-Cl \qquad (6)$$

в присутствии как катализатора 0,1 N раствора H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте. При гидролизе первых двух дихлордисиланов были получены вязкие жидкости, при гидролизе дихлордисиланов типа (5) и (6) — твердые каучукоподобные вещества. Диалкилхлорсиланы R_2SiClH получаются или гриньяровым синтезом* или выделяются [2] из продуктов прямого синтеза хлорсиланов, в которых они содержатся в значительных количествах (в случае этилхлорсиланов [3] до 14% на вес конденсата).

Интересно отметить, что в то время как полимер, полученный гидролизом дихлордисилана, синтезированного по уравнению (5), с фрагментом звена

$$\left[-\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{Si}}CH_2CH_2CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}CH_2C_2H_2CH_2\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{Si}}-O-\right]$$

представлял собой твердое каучукоподобное вещество, сходный с ним полимер, приготовленный нами ранее [4] по другой реакции по уравнению:

$$CH_2=CHCH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}CH_2CH=CH_2+H\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{Si}}H\rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2PtCl_6}\left[-\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{Si}}CH_2CH_2CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}CH_2CH_2CH_2-\right]_n$$

был подвижной жидкостью. Нетрудно видеть, что полимеры, полученные гидролизом дихлордисиланов, отличаются значительно более высокими молекулярными весами по сравнению с полимерами, синтезированными по упоминавшимся выше реакциям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Свойства дихлордисиланов, синтезированных по уравнениям (3) — (6), представлены в таблице.

Синтез дихлордисилана (II). В колбу с обратным холодильником помещалось 10,5 *г* диаллилдиметилсилана, 0,02 *мл* раствора 0,1 N H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте, и из отвешенных 16,3 *г* метилэтилхлорсилана — небольшое его количество (3—4 *мл*). После подогревания содержимого колбы до 65° начиналась энергичная реакция, и температура внутри колбы быстро достигала 120—140°. По охлаждении смеси до 100° порциями добавлялась оставшаяся часть метилэтилхлорсилана. Содержимое колбы кипятилось в течение 3 час. до 180°; по охлаждении проводилось фракционирование. Реакция образования остальных дихлоридов: (I), (III) — (V), синтез которых прово-

* Из алкилдихлорсиланов в магнийхлоралкилов с выходами 70—80%. Использование для этой цели магнийиод (или бром) алкилов нежелательно, так как последние вызывают течение побочных реакций.

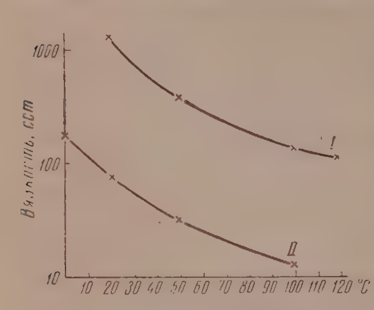
Таблица

α, ω-Дихлордисиланы	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %	Найдено в %				Вычислено в %			
					Si	Cl	C	H	Si	Cl	C	H
(I)* $Cl-Si(CH_3)(C_2H_5)CH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)-Cl$	127—129 (25)	0,9873	1,4573	84,0	24,2	28,5 28,1			24,0	29,1		
(II)** $Cl-Si(CH_3)(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)-Cl$	148—150 (3)	0,9505	1,4650	88,0		19,8 19,9				19,9		
(III)** $Cl-Si(CH_3)(C_2H_5)CH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)-O-Si(CH_3)(C_2H_5)CH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)-Cl$	171,5—172,5 (2)	0,9616	1,4597	92,0	25,9 26,4	14,9 15,3	44,7 44,6	9,3 9,0	26,0	16,4	44,5	9,3
(IV)** $Cl-Si(CH_3)(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(C_2H_5)-Cl$	109—110 (2)	0,9651	1,4610	84,0	23,6 23,7					23,7		
(V)** $Cl-Si(C_2H_5)_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Si(C_2H_5)_2-Cl$	132—133 (2)	0,9705	1,4666	82,5	21,6 21,9					21,7		

* Литературные данные [5].
** Соединения, полученные впервые.

дился соответственно из $(CH_3)(C_3H_5)ClSiCH=CH_2$, $CH_2=CH(CH_3)(C_2H_5)Si(CH_3)-(C_2H_5)(CH=CH_2)$ и $CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$ в аналогичных условиях, также начиналась при 50—70°.

Гидролиз дихлордисилана (III). 20 *г* дихлорида и 20 *мл* воды перемешивались в колбе при 20° в течение 3 час., а затем в течение 10 часов — при 40—50°. Прозрачное масло экстрагировалось эфиром и сушилось $CaCl_2$ в течение суток. По отгонке эфира* было получено глицериноподобное масло с мол. весом 3550 (криоскопическим методом в бензоле) и вязкостью: $V_{20}=1261$ *сст*, V_{50} — 377 *сст*, V_{100}—138 *сст*; V_{120} — 104 *сст*. На фиг. 1 изображена зависимость $\lg V_0$ от температуры для данного полимера (кривая *1*) и полимера аналогичного элементарного состава, полученного нами ранее [4], кривая *2*. Найдено %: Si 30,4; 30,3; C 50,0; 50,2; H 10,7; 10,6. Для элементарного звена полимера $C_{16}H_{40}Si_4O_2$



$$\left[-\underset{C_2H_5}{\overset{CH_3}{Si}}CH_2CH_2\underset{C_2H_5}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\underset{C_2H_5}{\overset{CH_3}{Si}}CH_2CH_2\underset{C_2H_5}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\right]$$

Вычислено %: Si 29,9; C 50,9; H 10,7

Гидролизом дихлорида (II), проводившимся в тех же условиях, было получено каучукоподобное прозрачное вещество. Найдено Si 27,9; 27,8%. Вычислено для звена полимера $C_{14}H_{34}Si_3O$.

$$\left[-\underset{C_2H_5}{\overset{CH_3}{Si}}CH_2CH_2CH_2\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}CH_2CH_2CH_2\underset{C_2H_5}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\right]\text{Si } 27{,}8\%$$

Гидролизом дихлоридов (IV) и (V) также получались каучукоподобные твердые вещества. Найдено Si 20,1; 20,4%. Вычислено для $C_{14}H_{32}Si_2O$

$$\left[-\underset{C_2H_5}{\overset{C_2H_5}{Si}}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\underset{C_2H_5}{\overset{C_2H_5}{Si}}-O-\right]\quad \text{Si } 20{,}6\%$$

ВЫВОДЫ

Гидролизом α,ω-дихлордисиланов получены как жидкие, так и твердые формы кремнеорганических полимеров с чередующимися силоксановыми и углеводородными или кремнеуглеводородными звеньями.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Sommer, G. R. Ansul, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2482 (1955).
2. К. А. Андрианов, С. А. Голубцев и А. А. Петрякова, Хим. пром-сть, № 6, 342 (1958).
3. С. А. Голубцов, Материалы технических совещаний «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений», вып. 1, Л., 1958, стр. 56.
4. А. Д. Петров и В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 939.
5. А. Д. Петров, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, В. А. Пономаренко и др., Хим. наука и пром-сть 4, 679 (1958).

* После чего продукт гидролиза нагревался в вакууме (2 *мм*) при 60—70° 6 час.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 6

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

Измерение теплоемкости калориметрической системы с высокой точностью, требуемой, например, при изучении адсорбционных систем, связано с большими трудностями. Для этой цели нами разработан простой и точный относительный метод измерения теплоемкости, основанный на выравнивании скоростей нагревания тел с определяемой C_1 и известной C_2 теплоемкостями. Нагревание обоих тел ведется с одинаковой скоростью в адиабатических условиях. При равенстве скоростей нагревания соблюдается соотношение, позволяющее определить C_1:

$$\frac{w_1}{C_1} = \frac{w_2}{C_2} \qquad (1)$$

где w_1 и w_2—мощности нагревателей. Однако идеального равенства скоростей нагревания достигнуть нельзя, и через определенное время $\Delta\tau$ между обоими телами возникнет разность температур Δt, которая будет увеличиваться со временем и может быть отмечена чувствительной термобатареей. Задачей опыта является поэтому изменение w_1 или w_2 так, чтобы сделать величину Δt исчезающе малой. В этих условиях, применяя последовательное [1] или параллельное соединение нагревателей R_1 и R_2 и включая дополнительное сопротивление R_3 для выравнивания скоростей нагревания обоих тел параллельно или последовательно одному из нагревателей, можно отношение мощностей в (1) заменить отношением сопротивлений. Например, при последовательном соединении

$$\frac{C_1}{R_1} = \frac{C_2}{R_2}\left(1 + \frac{R_1}{R_3}\right)^2 \qquad (2)$$

Проверка этого метода показала, что соотношение $\frac{C}{R}$ практически не зависит от теплопроводности системы, от силы тока в нагревателе и величины отводимого тока через сопротивление R_3. Применение для контроля и для регулирования адиабатических условий термобатареи [2] позволило обеспечить режим, при котором Δt не выходила за пределы 10^{-6}°. При этом точность измерения теплоемкости оказалась не ниже 0,01%.

Г. И. Березин

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
6.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. T. W. Richards, F. T. Gucker, J. Amer. Chem. Soc. 47, 1876 (1925).
2. Г. И. Березин, Заводск. лаборатория № 4, 484 (1959).

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

Поправка

На стр. 1116 в заглавии статьи следует читать Е. С. Тамбовцева

ОХН, № 6

Цена 15 руб.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи на русском и английском языках; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поля в 3—5 *см* с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа — 16 стр. на машинке; объем «Кратких сообщений» — 5 стр. на машинке; объем «Писем редактору» — 1 стр. (1800 знаков).

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особеннно такие буквы, как: $\underline{\underline{U}}$ и u, $\underline{\underline{S}}$ и s, $\underline{\underline{V}}$ и v, $\underline{\underline{W}}$ и w, $\underline{\underline{K}}$ и k, $\underline{\underline{O}}$ и o, $\underline{\underline{I}}$ и i, $\underline{\underline{C}}$ и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журналов должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отдельных листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 50 оттисков своей работы.